N° d'ordre : 276

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard BELLEGARDE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Nouveaux aspects de la réactivité de la liaison étain-oxygène

Soutenue le 20 septembre 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. J. VALADE, Doyen ..... *Président*

R. CALAS, Doyen honoraire .....
D. SEYFERTH, Professeur au Massachusetts Institute of Technology ..
M. PEREYRE, Docteur ès Sciences ... } *Examinateurs*

— 1969 —

N° d'ordre : 276

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard BELLEGARDE

LICENCIÉ ÈS SCIENCES PHYSIQUES

Nouveaux aspects de la réactivité de la liaison étain-oxygène

Soutenue le 20 septembre 1969, devant la Commission d'Examen :

MM. J. VALADE, Doyen ..... *Président*

R. CALAS, Doyen honoraire .....
D. SEYFERTH, Professeur au Massachusetts Institute of Technology ..
M. PEREYRE, Docteur ès Sciences ... } *Examinateurs*

— 1969 —

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Université
de
BORDEAUX

FACULTE DES SCIENCES

Doyen **honoraire** : M. BRUS

Doyen : M. VALADE

Professeurs honoraires :

M. KASTLER	Professeur à la Sorbonne
M. PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN	Professeur à la Sorbonne
M. MILLOUX	
M. DANGEARD	
M. CAU	
M. GENEVOIS	

Professeurs

M. BRUS	Chimie
M. AVEL	Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET	Physique générale
M. ROGER	Mécanique rationnelle
M. WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY	Mathématiques générales
M. LAFON	Physiologie générale
M. BOUNHIOL	Biologie animale
M. SERVANT	Physique
M. CALAS	Chimie organique
M. GAY	Cristallographie et minéralogie
M. PACAULT	Chimie Physique
M. SCHOELLER	Géologie
M. DAVID	Physiologie végétale
M. COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR	Biologie animale
M. VIGNEAUX	Géologie
M. PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
M. RISS	Mathématiques
M. GUIZONNIER	Physique
M. HAGET	Zoologie expérimentale
M. SEMIROT	Astronomie
M. CHASTEL	Physique nucléaire
M. HAGENMULLER	Chimie minérale
M. CREAC'H	Biologie animale
M. LOUDETTE	Mécanique physique

M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie
M. EYME ..... Botanique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. MARCHAND ..... Chimie
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. GOTTIS ..... Géologie dynamique
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. ROCH ..... Physique
M. BELLON ..... Chimie (détaché à la faculté des Sciences du Maroc)
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. JOUSSOT-DUBIEN ..... Chimie
M. VALADE ..... Chimie organique
M. SURDIN ..... Automatique
M. LABOUESSE ..... Biochimie
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie
Melle FAURE-MURET ..... Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. CLIN ..... Géologie
M. LOCHET ..... Physique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
Mlle LAFITTE ..... Physique
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. PINEAU ..... Chimie
M. LEVEQUE ..... Géologie approfondie
M. BOUSSEAU ..... Physique
M. MENNRATH ..... Physique
M. ANDRE ..... Biologie générale
M. BOUAS-LAURENT ..... Chimie organique
M. MARTINET ..... Calcul infinitésimal
M. N. ..... Informatique

Maîtres de conférences honoraire

M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. RIBEREAU-GAYON Pascal	Chimie oenologie
Mlle DUTRIEU	Physiologie animale
Mme PETIT	Physique
M. BERNET	Génétique
M. FRESNEL	Mathématiques
M. MOYES	Géologie
M. LUTZ	Botanique
M. MOULINES	Chimie
M. MENDES-FRANCE	Mathématiques
M. POUCHARD	Chimie minérale
M. SARDOS	Physique
M. DUMERY	Mécanique
M. GARNIER	Biophysique
M. LESCA	Mathématiques
M. ARTOLA	Mathématiques
M. DRESS	Mathématiques
M. BOUARD	Biologie végétale
M. DE MAHTAN	Mathématiques
M. ABGRALL	Physique théorique
M. MINNAERT	Physique théorique
M. N.	Chimie minérale

Conseiller Administratif :

M. LLORENS

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA MERE

A MA FEMME

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

A MONSIEUR LE PROFESSEUR Raymond CALAS

Doyen honoraire de la Faculté des Sciences de Bordeaux

A MONSIEUR LE DOYEN Jacques VALADE

Professeur de Chimie Organique
à la Faculté des Sciences de Bordeaux

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique de la Faculté des Sciences de Bordeaux. Monsieur le Professeur J. VALADE, Doyen de la Faculté des Sciences, m'a accueilli dans son Laboratoire et a eu la charge de m'initier à la Recherche. Il m'a souvent prouvé ses qualités humaines et scientifiques ; je tiens à l'assurer de ma plus sincère gratitude et à le remercier pour les marques d'amitié et de confiance qu'il m'a toujours témoignées.

Je tiens à adresser à Monsieur le Professeur R. CALAS, Doyen honoraire de la Faculté, mes plus sincères remerciements pour avoir accepté de faire partie de mon Jury de Thèse.

Monsieur le Professeur D. SEYFERTH, du Massachusetts Institute of Technology, spécialiste éminent dans le domaine de la Chimie Organométallique, me fait le très grand honneur de venir juger mon travail. Je le prie de bien vouloir croire en ma respectueuse gratitude.

Monsieur M. PEREYRE, Docteur ès Sciences, m'a guidé et encouragé sans relâche. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir fait comprendre ce qu'exigeait un véritable travail de recherche et pour son amitié, toujours témoignée.

Madame A.J. VALADE m'a fait bénéficier avec gentillesse de son aide et de son expérience dans de nombreux domaines. Qu'elle veuille bien accepter ma respectueuse reconnaissance.

Je remercie également ceux qui, avec compétence et amabilité, m'ont apporté leur concours pour les problèmes concernant la spectrographie infrarouge : Mesdames A. MARCHAND, Docteur ès Sciences, et J. MENDELSOHN, Monsieur J.P. DUPIN.

Je ne saurais oublier tous ceux du Laboratoire qui m'ont aidé dans ce travail par le témoignage de leur amitié ou de leur sympathie. Mes remerciements vont en particulier à Monsieur J.C. POMMIER, Docteur ès Sciences, pour ses conseils fructueux et amicaux.

Cette étude a bénéficié de l'aide matérielle de la S.N.P.A. qu'il m'est agréable de remercier.

INTRODUCTION

Parmi les composés organiques de l'étain, ceux qui possèdent une liaison étain-oxygène présentent généralement une grande réactivité. Ce comportement, dû à l'électroposivité de l'atome métallique, a été l'objet d'études récentes, notamment dans notre Laboratoire.

Nous nous sommes pour notre part, particulièrement intéressés à la synthèse et à la réactivité de composés énoxylés de l'étain et du silicium obtenus par des réactions d'échange faisant intervenir la liaison étain-oxygène.

Dans la première partie de ce travail, nous envisageons le problème général de la C- ou O-métallation de systèmes céto-énoliques. La réaction d'échange entre les alcoxytriorganoétains et les esters d'énols permet, en effet, d'obtenir selon les cas des composés C- ou O-stanniques. L'étude du bilan des réactions nécessite en premier lieu la mise au point de méthodes, principalement physicochimiques, de détermination des différentes structures présentes, en précisant, le cas échéant, leur stéréochimie. Disposant d'un ensemble de résultats, nous tenterons d'interpréter et de justifier la présence et les proportions des différents isomères et aborderons le délicat problème d'une éventuelle métallotropie.

La réactivité des produits stanniques obtenus fera l'objet de la deuxième partie de ce travail. Nous envisagerons, tout d'abord, leur comportement vis-à-vis de nombreux halogéno et polyhalogénosilanes en considérant principalement l'aspect préparatif de ces essais. Le cas des halogénohydrogénosilanes, puis des hydrogénosilanes eux-mêmes, nous donnera l'occasion de mettre au point la synthèse d'alcoxy ou d'énoxyhydrogénosilanes et d'envisager un nouveau type d'échange faisant intervenir des liaisons étain-oxygène et silicium-hydrogène.

L'étude du comportement réactionnel des alcoxy ou énoxy-étains vis-à-vis d'autres dérivés alcoxymétalliques, notamment siliciés ou

germaniés, complétera cette seconde partie et apportera une contribution supplémentaire aux possibilités de synthèse les dérivés énoxymétalliques.

La troisième partie sera consacrée pour une part à l'étude des réactions des alcoxyétains avec les dérivés siliciés α-fonctionnels qui possèdent une liaison silicium-carbone particulièrement réactive. Nous envisagerons l'application de ce nouveau type de réaction à la séparation chimique d'isomères α et β-stanniques obtenus par hydrostannation d'oléfines substituées.

Nous aborderons, d'autre part, l'étude de l'action des dérivés fonctionnels α-stanniques, principalement des cétones α-stanniques, sur des cétones énolisables. Nous verrons que ces réactions constituent un nouveau mode d'obtention de systèmes C- ou O-stanniques dont nous étudierons le mécanisme.

Nous envisagerons enfin, les anomalies que présentent les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire de dérivés alcoxylés et énoxylés comportant un groupe silicium-hydrogène.

Notre étude sera divisée de la manière suivante :

GENERALITES

PREMIERE PARTIE

LE PROBLEME DE LA C- OU O-METALLATION : CAS DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

CHAPITRE I : Composés organostanniques dérivant de systèmes céto-énoliques.

CHAPITRE II : Esters d'énol.

CHAPITRE III : Résultats expérimentaux de l'étude de la réaction de trans-alcoxylation entre les esters d'énols et le méthoxytributyl-étain.

CHAPITRE IV : Discussion des résultats. Mécanismes des réactions.

DEUXIEME PARTIE

REACTIONS D'ECHANGE DES ALCOXYTRIORGANOETAINS AVEC DIVERS DERIVES SILICIES

CHAPITRE I : Synthèses de mono ou polyénoxysilanes comportant éventuellement des liaisons silicium-chlore ou des groupements énoxylés différents.

CHAPITRE II : Réactions d'échange entre les dérivés alcoxylés de l'étain et les hydrogénosilanes.

CHAPITRE III : Réactions des alcoxytriorganoétains avec des composés comportant des liaisons métal-oxygène.

TROISIEME PARTIE

REACTIONS D'ECHANGE A PARTIR DE COMPOSES FONCTIONNELS α-METALLES

CHAPITRE I : Action des composés siliciés α-fonctionnels sur le méthoxytributylétain.

CHAPITRE II : Nouvelles méthodes de formation de liaisons C- ou O-staniques.

APPENDICE

SUR LES ANOMALIES DES SPECTRES IR ET RMN DE DERIVES ALCOXYLES ET ENOXYLES COMPORTANT UN GROUPE Si-H

RESUME ET CONCLUSIONS

GENERALITES

I - TECHNIQUES GENERALES

A- DOSAGE DES ELEMENTS

1- Etain

Les méthodes de détermination quantitative de l'étain dans les composés organostanniques nécessitent, généralement, le passage à l'état d'oxyde d'étain SnO_2 (1,2,3). Les différences essentielles résident dans le mode d'attaque de la substance et le choix de l'oxydant (4,5).

Pour notre part, nous avons utilisé l'acide sulfurique concentré pur, selon le processus expérimental suivant : on ajoute 1 à 2 ml d'oxydant à une quantité de 0,2 à 0,3g de substance. Après avoir laissé "digérer" pendant une heure, on chauffe très progressivement au bain de sable, pour éviter toute projection. Le résidu est alors calciné à poids constant dans un four électrique.

2- Silicium

On procède d'une manière identique. L'oxydation est obtenue par traitement à l'acide sulfurique concentré d'un poids connu de substance, en présence de quantités catalytiques de mercure (6).

3- Halogènes

Les composés métalliques pour lesquels l'halogène est fixé directement sur l'étain ou le silicium peuvent être minéralisés par une solution de soude N/2 ; après passage en milieu nitrique, la méthode de VOLHARD permet d'évaluer la teneur en halogène.

4- Carbone et Hydrogène

Les déterminations ont été faites par le Laboratoire de Microanalyse du C.N.R.S.

B- CONSTANTES PHYSIQUES

Les densités et les indices de réfraction ont été mesurés à 20°C.

L'additivité des réfractions de liaisons nous a permis le calcul des réfractions moléculaires. Les valeurs des modules sont dues à K.G.DENBIGH pour les molécules purement organiques (7), à R.WEST et E.G.ROCHOW pour les liaisons où intervient l'atome d'étain (8), et à E.WARRICK pour les composés organosiliciés (9).

C- CARACTERISATIONS PHYSICOCHIMIQUES

1- Chromatographie en phase gazeuse

Cette technique a été utilisée comme moyen d'identification, critère de pureté et méthode d'établissement des bilans réactionnels.

Nous avons eu recours à la chromatographie préparative en phase gazeuse pour des purifications délicates par les voies classiques.

La nature des colonnes, le gaz vecteur, les conditions de pression et de température sont précisés dans l'exposé.

Les caractéristiques des différents appareils utilisés sont présentées ci-dessous :

Marque	Usage	Colonnes	Gaz vecteur	Détection
Perkin-Elmer 154 D	Analytique	d=0,5 cm l=2m	Hélium	Catharomètre
Hewlett-Packard FM 5750	Analytique	d=0,8 cm l=1,50m	Hélium	Catharomètre
Varian-Aerograph 1200	Analytique	d=0,4 cm l=1m	Azote	Ionisation de flamme
Aerograph-Autoprep. A 700	Préparatif	d=1 cm l=3m	Hélium	Catharomètre
Beckman G C 100 Mégachrom	Préparatif	8 colonnes en parallèle d=1,6 cm l=1,8m	Hélium	Catharomètre

2- Spectrographie infrarouge

Les spectres de routine ont été enregistrés au moyen des spectrographes Perkin-Elmer 137 et 237 et Beckman IR 10.

Un spectrographe Leitz nous a permis des études approfondies de structure et des effets de solvants qui nécessitent une grande précision dans le pointé des fréquences de vibration.

Les caractéristiques de ces appareils sont précisées dans le tableau suivant :

Marque	Modèle	Prisme ou réseau	Région spectrale
Perkin Elmer	137	NaCl	4000 à 700 cm^{-1}
	237	240t/mm	4000 à 1250 cm^{-1}
		120t/mm	2000 à 650 cm^{-1}
Beckman	IR 10	100t/mm	4000 à 650 cm^{-1}
		40t/mm	650 à 300 cm^{-1}
Leitz		NaCl	4000 à 650 cm^{-1}
		KBr	750 à 400 cm^{-1}

3- Résonance magnétique nucléaire

Nous avons utilisé soit un Varian A 60, soit un Perkin-Elmer modèle R 12. Les spectres ont été enregistrés en liquide pur ou en solution dans le tétrachlorure de carbone ou le chloroforme deutérié, avec le tétraméthylsilane comme référence interne.

II - MATIERE PREMIERE

Le méthoxytributylétain a été le principal réactif utilisé au cours de cette étude.

Au début de nos recherches, il était préparé par réaction du méthanolate de sodium sur un halogénure de tributylétain (10).

Récemment, une méthode de synthèse particulièrement aisée a été proposée (11) : l'action du carbonate de méthyle sur l'oxyde de tributylétain, produit commercial :

$$(C_4H_9)_3SnOSn(C_4H_9)_3 + CO_3(CH_3)_2 \longrightarrow 2(C_4H_9)_3SnOCH_3 + CO_2$$

Mode opératoire

Un mélange de 596g (1 mole) d'oxyde de tributylétain et de 90g de carbonate de méthyle (1 mole), est porté au reflux pendant 2 heures.

Par distillation, on recueille le méthoxytributylétain avec un rendement de 90% (578g).

$E_2 = 117°$ $\quad n_D^{20} = 1,4738$ $\quad d_4^{20} = 1,1294$

RM calculé pour $C_{13}H_{30}OSn$	79,57
trouvé	79,77

Analyse :	C%	H%	Sn%
calculé pour $C_{13}H_{30}OSn$	48,64	9,35	37,01
trouvé	49,01	9,19	37,31

PREMIERE PARTIE

LE PROBLEME DE LA C- OU O-METALLATION : CAS DES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

Nous allons envisager, dans cette première partie, les problèmes de la C- ou O-métallation à propos des composés organostanniques obtenus par transalcoxylation d'esters d'énols de cétones ou d'aldéhydes au moyen d'organoalcoxyétains.

Après un rappel des résultats antérieurs, nous analyserons les différentes méthodes de détermination des structures des produits obtenus et décrirons les synthèses des esters d'énols utilisés en précisant leur stéréochimie.

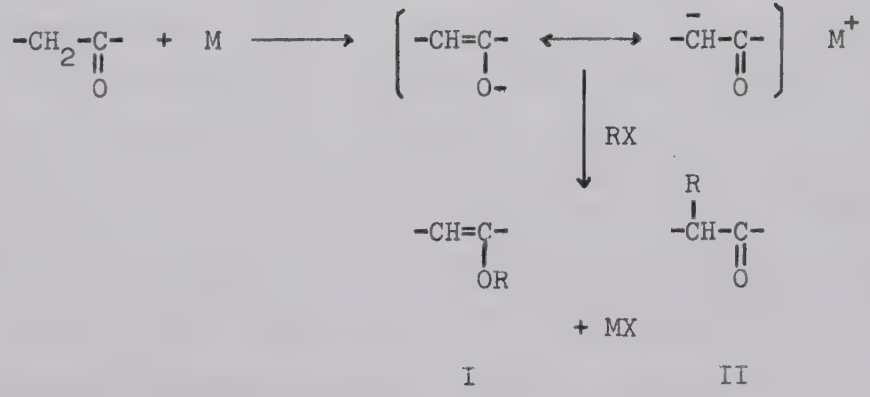
Nous exposerons ensuite les résultats expérimentaux relatifs aux transalcoxylations étudiées et proposerons enfin un mécanisme réactionnel pour les justifier.

CHAPITRE I

COMPOSES ORGANOSTANNIQUES DERIVANT DE SYSTEMES CETO-ENOLIQUES

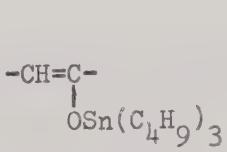
I- SUR L'ISOMERIE C- OU O-STANNIQUE

On sait, depuis fort longtemps, que la possibilité d'alcoylation des dérivés carbonylés est liée à leur aptitude à l'énolisation. Ces réactions, particulièrement étudiées dans le cas des cétones, nécessitent le passage par un dérivé métallique qui peut, en principe, conduire à deux types de composés isomères (C- ou O-dérivé) après traitement par un halogénure d'alcoyle (12 à 16) :

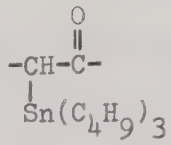


Le remplacement de l'halogénure d'alcoyle par un halogénure organométallique entraîne également la possibilité d'existence de deux formes C- et O-isomères,

En série organostannique, M.PEREYRE et J.VALADE avaient envisagé cette dualité à propos de l'action des hydrures de triorganoétain sur des cétones éthyléniques conjuguées (17 à 20). En effet, par addition du tributylstannane en présence de radiations ultraviolettes, ils obtenaient des dérivés pouvant correspondre aux deux structures suivantes :

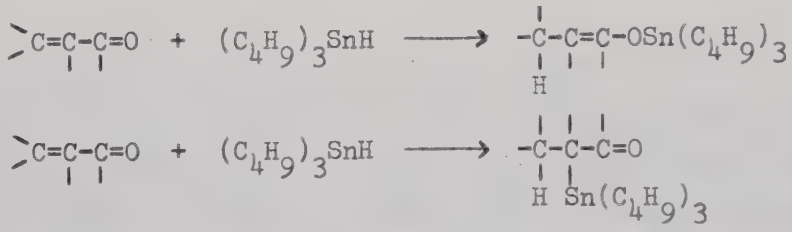


I"

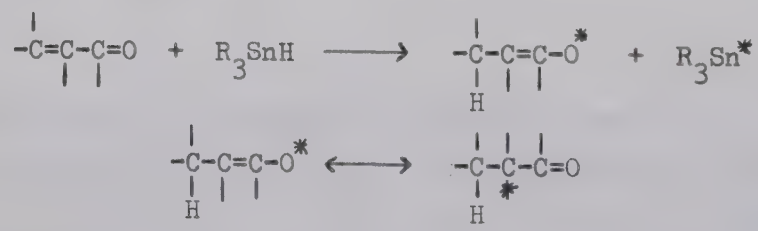


II"

La forme I" provient de la réaction du stannane en 1-4 alors que la structure II" pourrait provenir d'une fixation en 1-2 sur la liaison oléfinique seule :



Une étude physicochimique permit aux auteurs de conclure que dans la majorité des cas envisagés, la structure réelle est du type I" (énoxyétain) ; cependant, ils montrèrent que ce dérivé s'accompagne parfois du produit II". Ils ont interprété sa formation par le mécanisme réactionnel suivant, différent de l'addition en 1-2 : l'hydrogène du stannane se fixe, dans un premier temps, en position 1 du système conjugué, conduisant alors à un énolate intermédiaire dont l'une ou l'autre des structures limites, compte tenu des facteurs stériques et électroniques, participe au bilan final. Dans l'hypothèse d'un processus radicalaire, le schéma est le suivant :



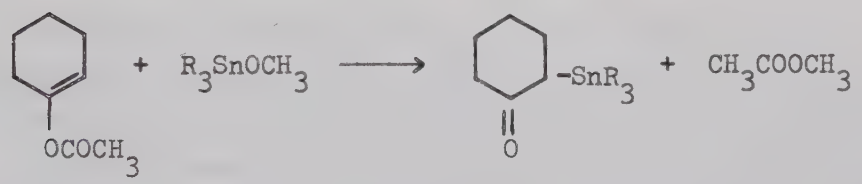
Nous avons, pour notre part, généralisé à d'autres exemples l'étude de la compétition entre l'atome d'oxygène et atome de carbone au cours de la métallation afin de déterminer les facteurs responsables de la formation des composés isolés (17 à 23).

Deux séries de résultats antérieurs ont motivé notre étude :

- A.N.NESMEYANOV et I.F.LUTSENKO décrivaient en 1959 l'obtention de cétones α-stanniques (C-dérivés) par réaction d'alcoxyétains sur deux esters d'énols, les acétates d'isopropényle et de cyclohexényle. Le résultat obtenu avec le premier de ces esters était largement confirmé par l'étude structurale en infrarouge et ultraviolet (24) :

$$CH_2{=}\underset{\underset{OCOCH_3}{|}}{C}CH_3 + R_3SnOCH_3 \longrightarrow R_3SnCH_2\underset{\underset{O}{\|}}{C}CH_3 + CH_3COOCH_3$$

Par analogie, les auteurs écrivaient :



La formation de ces produits était interprétée par une addition sur la liaison éthylénique de l'acétate d'énol (suivie d'une élimination conduisant au C-dérivé)ou encore par transfert cyclique à six centres.

- D'autre part, en 1962, M.PEREYRE et J.VALADE montrèrent, à propos de la réactivité du chaînon Sn-O-C des alcoxyétains, que ces dérivés subissent très facilement une réaction de transalcoxylation par les esters (25

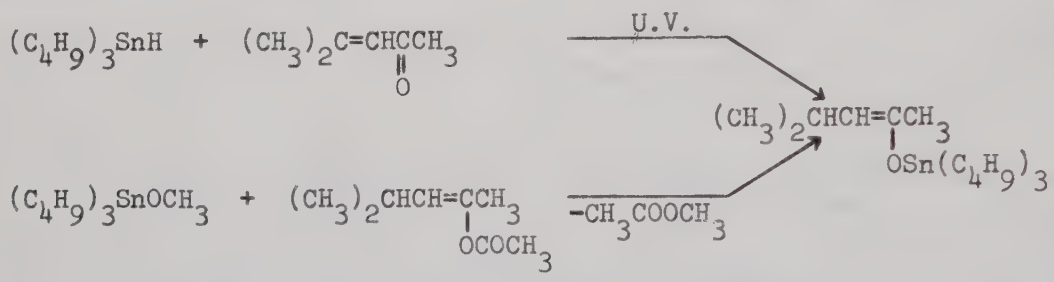
$$R_3SnOR' + R''COOR''' \rightleftharpoons R_3SnOR''' + R''COOR'$$

L'équilibre est déplacé vers la droite si l'on élimine un ester léger par distillation. Par exemple :

$$R_3SnOCH_3 + CH_3COOR''' \longrightarrow R_3SnOR''' + \overrightarrow{CH_3COOCH_3}$$

L'échange des groupes alcoxyles ainsi mis en évidence, on pouvait se demander si la réaction décrite par A.N.NESMEYANOV n'était pas susceptible de conduire également à un O-dérivé, selon :

La confirmation de cette possibilité réactionnelle fut apportée par M.PEREYRE et J.VALADE qui recoupèrent par transalcoxylation le produit d'addition en 1-4 de l'hydrure de tributylétain sur l'oxyde de mésityle, selon (19) :



Devant ces résultats apparemment contradictoires, il devenait nécessaire de réexaminer le problème de la réactivité des alcoxyétains avec les esters d'énols, en reprenant de façon détaillée les expériences des auteurs russes et en envisageant une série de nouveaux cas. La mise au point d'une méthode très précise d'établissement des structures était indispensable à cette étude.

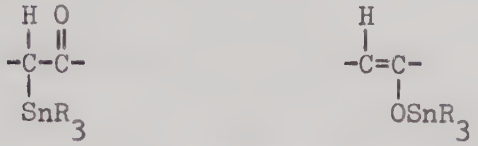
II- DETERMINATION DES STRUCTURES C- OU O-STANNIQUES

Nous rappellerons que l'attribution d'une structure C- ou O-stannique ne peut se faire par la seule étude de sa réactivité chimique : il est nécessaire de faire appel aux techniques physicochimiques.

A- PAR VOIE CHIMIQUE

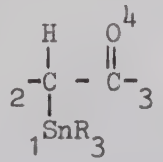
A priori, on pourrait penser résoudre ce problème par des méthodes purement chimiques. Nous sommes en effet en présence d'un composé

qui possède des fonctions différentes selon sa structure :

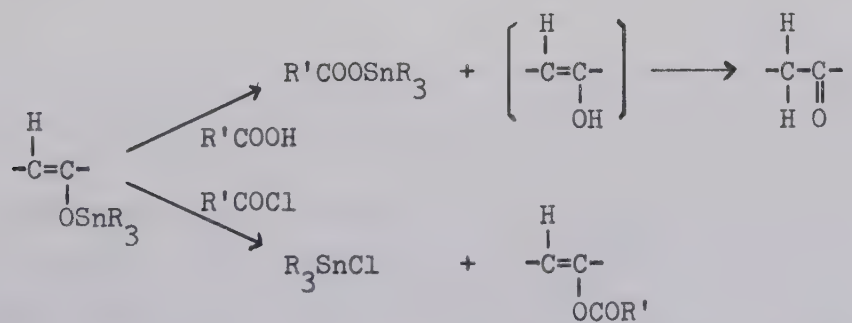


En particulier, le C-dérivé possède un carbonyle sur lequel il devrait être possible de réaliser les réactions classiques de cette fonctio La forme énoxystannique, de son côté, présente un chaînon Sn-O-C dont la très grande réactivité a été abondamment démontrée (19,26,31).

Malheureusement, les cétones α-stanniques sont connues pour la fragilité de leur liaison Sn-C en α du carbonyle : la plupart des réactifs la clivent (eau (24), halogénures d'acides (27), hydrure de lithium et d'alumi nium (28), halogénosilanes (29)). Cette réactivité particulière a été interpré tée par une conjugaison du type σ - π. Dans ces conditions, les cétones α-stan niques peuvent subir des réactions tant en 1-2 qu'en 1-4 (30) :

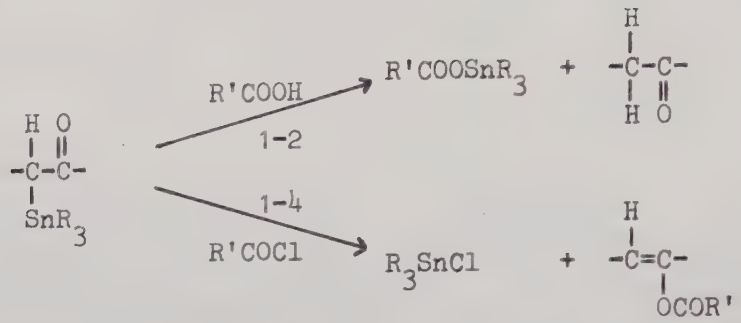


Si l'on envisage, par exemple, l'action des acides organique ou des chlorures d'acides, réactifs classiques du chaînon Sn-O-C, on peut s'at tendre aux réactions suivantes, dans le cas où la structure du dérivé est du type O-stannique (25) :



Si l'on se trouve en présence du C-dérivé, l'intervention de réactions en 1-2 ou en 1-4 conduira aux mêmes dérivés que l'isomère O- et il n

sera donc pas possible de conclure :



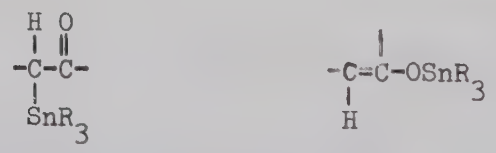
Un tel comportement s'observe avec de nombreux agents chimiques (eau, acides minéraux, halogénosilanes ...) et exclut la détermination des structures par cette voie.

B- PAR VOIE PHYSICOCHIMIQUE

Nous avons par conséquent déterminé les structures C- et O-stanniques par spectrographie infrarouge et résonance magnétique nucléaire.

1- Spectrographie infrarouge

Par l'examen de trois régions, nous pouvons distinguer les structures isomères I et II :



I

II

- La région de 3100 à 3000 cm^{-1} où l'on attend les vibrations νC-H dues aux protons reliés au carbone éthylénique (32),

- Le domaine de 1730 à 1600 cm^{-1} où l'on retrouve les absorptions νC=O et νC=C. I.F.LUTSENKO et ses collaborateurs ont montré que la bande νC=O d'une cétone α-stannique est très fortement abaissée par la conjugaison σ - π (24). Ainsi celle de $(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$ est à 1684 cm^{-1}. Par suite, la différenciation immédiate entre νC=C et νC=O est délicate. Cependant, si l'on

enregistre le spectre du produit en solution dans un solvant susceptible de créer une association donneur-accepteur avec le groupement carbonyle, la fréquence νC=O de la forme I doit être abaissée, tandis que la fréquence νC=C ne doit subir aucune variation sensible.

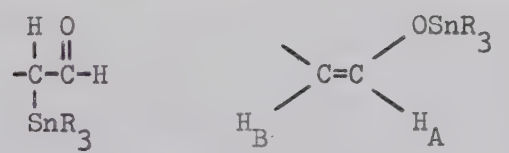
- De 1250 à 900 cm^{-1}, une région généralement riche en bande d'absorption, où se situent les vibrations antisymétriques du groupe ν_aSnOC. L'association moléculaire dans un solvant donneur de proton provoquera un abaissement de fréquence de la vibration ν_aSnOC et permettra ainsi son attribution (33 à 35).

Nous ne parlerons pas de la vibration ν_sSnOC qui se situe dans une région (vers 500 cm^{-1}) où les absorptions sont en général faibles et difficiles à pointer avec précision.

2- Résonance magnétique nucléaire

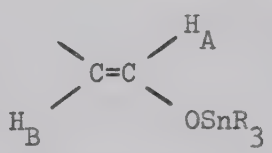
a- Dérivés C- ou O-stanniques obtenus à partir des esters i'énols d'aldéhydes

Il s'agit d'un cas particulièrement simple à résoudre par R.M.N. Les différentes structures possibles sont les suivantes :



C-dérivé

cis



trans

O-dérivé

Il suffit d'examiner le spectre, tout d'abord dans la région des protons éthyléniques (4 à 8 p.p.m.), puis dans celle du proton aldéhydique du C-dérivé (9 à 11 p.p.m.). L'étude de l'isomérie géométrique du O-dérivé sera aisée en considérant les valeurs des couplages $J(H_AH_B)$. En effet (36) :

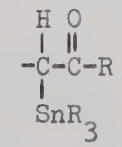
$$J(H_AH_B)\ \text{trans} > J(H_AH_B)\ \text{cis}$$

On sait aussi que, généralement, les déplacements chimiques des protons trans sont supérieurs à ceux des protons cis :

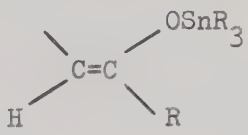
$$\delta\ \text{trans} > \delta\ \text{cis}$$

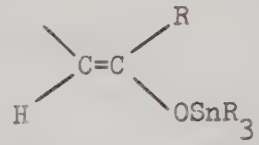
La détermination des proportions des trois formes possibles, C-dérivé et O-dérivé cis ou trans, se fera très facilement par intégration de ces différents signaux.

b- Dérivés obtenus à partir des esters d'énols de cétones



C-dérivé

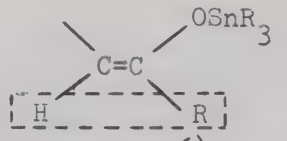




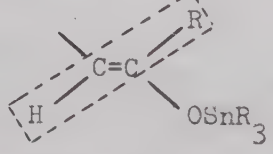
O-dérivé

Dans ce cas, la résolution du problème est plus compliquée. Il est tout d'abord nécessaire d'établir une convention pour nommer les deux isomères énoxystanniques. Par analogie avec le cas précédent où R=H, nous appellerons (19) :

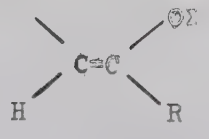
cis, le dérivé



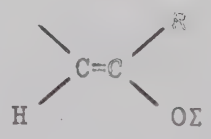
trans, le dérivé



D'une manière générale, les isomères seront appelés :



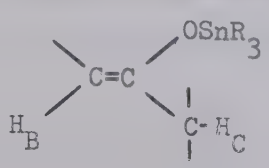
cis

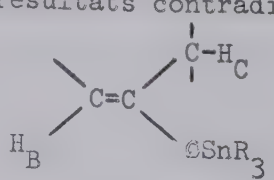


trans

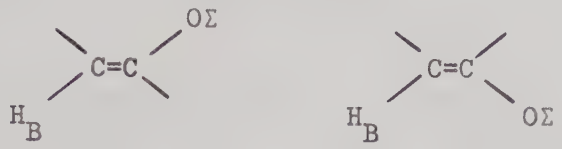
avec $\Sigma=SnR_3$, SiR_3, $COCH_3$

Comme pour les dérivés provenant des esters d'énols d'aldéhydes, la présence de la forme O-stannique sera détectée par l'observation du proton relié à la liaison éthylénique. L'isomérie cis-trans de l'énoxyétain ne pourra être étudiée aussi facilement, les valeurs très faibles des couplages secondaires $J(H_BH_C)$ donnant en général des résultats contradictoires :





La seule indication valable sera apportée par la valeur du déplacement chimiqu du proton H_B dans les deux formes. Nous verrons plus loin que pour les éthers ou esters d'énols :

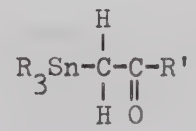


cis trans

on trouve expérimentalement : δH_B trans > δH_B cis.

En appliquant cette relation aux cas étudiés, nous pourrons reconnaître et dos les isomères géométriques.

Nous avons cherché à mettre en évidence la présence éventuel le du C-dérivé en localisant et évaluant les protons portés par le carbone en α du groupe carbonyle :



Il s'avère parfois difficile de les distinguer car ils absorbent dans une région encombrée, notamment par le massif intense dû aux groupements alkyles lié à l'atome de métal. Par contre, il est facile d'identifier la forme C-stanniqu en observant en infrarouge la vibration νC=O en α de l'étain.

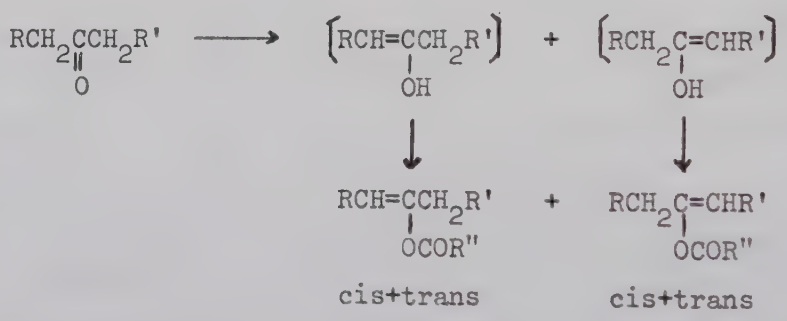
L'évaluation de la proportion des deux formes se fera par R.M.N. : on mélange des quantités connues de la substance à étudier et de benzène servant d'étalon interne. Il suffit alors d'enregistrer le spectre, puis d'intégrer les absorptions des protons éthyléniques et benzéniques. Le rapport de ces valeurs permet d'obtenir un pourcentage de forme O-stannique ; le complément à 100% constitue la participation du C-dérivé. Néanmoins, une telle mesure est rendue incertaine par l'extrême facilité d'hydrolyse des produits étudiés (qu'il est nécessaire de manipuler en caisson anhydre), et par la mauvaise reproductibilité des courbes d'intégration, du fait du petit nombre de protons éthyléniques par rapport au nombre total de protons de la molécule stannique. L'incertitude, dans ces conditions, est de l'ordre de 10%.

CHAPITRE II

ESTERS D'ENOLS

Avant d'envisager le problème de la réactivité des alcoxy-étains sur les esters d'énols, nous avons été amenés à synthétiser un certain nombre de ces dérivés et à en préciser la structure.

Les méthodes les plus courantes de préparation des esters d'énols font toutes intervenir une acylation de la forme énolique d'une cétone ou d'un aldéhyde. On peut obtenir deux esters d'énol, chacun sous forme d'un mélange d'isomères géométriques cis et trans,



La chromatographie analytique permet de mettre en évidence ces différentes structures et d'en évaluer les pourcentages relatifs ; mais leurs températures d'ébullition trop rapprochées ne permettent pas toujours de les isoler par distillation. Pour notre part, nous avons préféré utiliser la chromatographie préparative en phase gazeuse.

Nous envisagerons successivement :

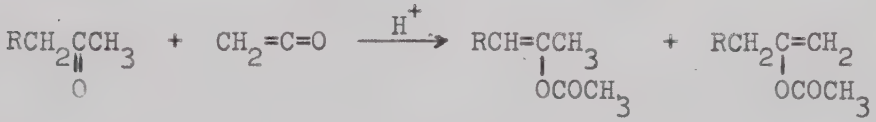
- les méthodes de synthèse
- les résultats obtenus
- la détermination des structures.

I- METHODES DE SYNTHESE

A- ACETATES D'ENOLS DES CETONES

Les acétates d'énols ont été préparés à partir des cétones :

1- Par action du cétène

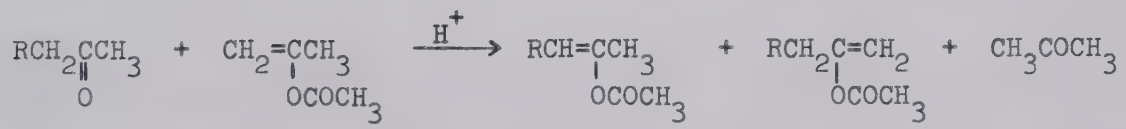


Le cétène est obtenu par pyrolyse de l'acétone à 700° dans un four électrique. La réaction a lieu à des températures variant de 60 à 90°, en présence de traces d'acide sulfurique (39,40).

Les esters d'énols ainsi obtenus sont souillés par le dimère du cétène, souvent difficile à éliminer par distillation fractionnée.

2- Par transestérification

On utilise un ester d'énol léger, l'acétate d'isopropényle (41 à 44) :



La cétone et l'acétate d'isopropényle sont chauffés en présence d'acide sulfurique. L'acétone formée est éliminée par distillation, ce qui déplace l'équilibre dans le sens désiré.

Quelle que soit la méthode utilisée, les pourcentages des différents isomères obtenus dépendent de très nombreux facteurs : acidité du milieu, température et durée de réaction, quantités relatives des réactifs, etc

Nous avons fréquemment observé d'assez importantes variations dans la distribution des isomères ; dans certains cas, nos résultats sont peu comparables à ceux d'auteurs utilisant la même méthode de préparation (37,45).

B- ACETATES D'ENOLS D'ALDEHYDES

La méthode de synthèse la plus pratique fait intervenir la réaction d'un aldéhyde avec l'anhydride acétique, en présence d'acétate de potassium (46,47) :

$$RCH_2CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COOK} RCH{=}CHOCOCH_3 + CH_3COOH$$

Les rendements, fortement abaissés par la formation de diacétate, varient suivant la nature de l'aldéhyde.

II- PARTIE EXPERIMENTALE

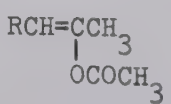
Le tableau I résume l'ensemble des esters d'énols préparés à partir des cétones ou aldéhydes correspondants.

Les rendements de préparation par la méthode au cétène n'ont pas été mentionnés : ils dépendent du débit de cétène, non mesuré systématiquement.

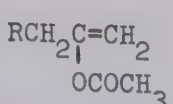
Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les structures proposées.

III- STRUCTURE

Les cétones utilisées dans nos synthèses possédaient toutes la formule générale RCH_2COCH_3. Dans ces conditions, les isomères de position A et B susceptibles de se former,



A



B

sont faciles à distinguer par les méthodes physicochimiques. La présence du

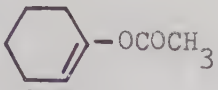
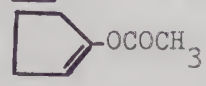
Cétones ou Aldéhydes	Acétates d'énols	Prép.	n_D^{20}	d_4^{20}	Eb°c mmHg)	Rdt. %
Acétone	$CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}CH_3$	**	1,4000	0,9177	96 760)	
Cyclohexanone		A_1	1,4575	0,0088	80 (30)	
Cyclopentanone		A_2	1,4479	1,0113	97 (78)	70
Méthyléthylcétone	$CH_3CH=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}CH_3$ cis	A_1*	1,4083	0,9064	119 772)	
Pinacoline	$CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}C(CH_3)_3$	A_2	1,4160	0,8859	134 (752)	50
Diéthylcétone	$CH_3CH=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}CH_2CH_3$ cis	A_2	1,4180	0,9034	124 (760)	25
Diisobutylcétone	$(CH_3)_2CHCH=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}CH_2CH(CH_3)_2$ cis	A_1*	1,4249	0,8652	93 (27)	
Acétophénone	$CH_2=\underset{\displaystyle OCOCH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}C_6H_5$	A_1	1,5323	0,0710	76 (1,3)	
Butanal	$CH_3CH_2CH=CHOCOCH_3$ cis + trans	B	1,4191	0,9061	125 (760)	30
Méthyl-2 propanal	$(CH_3)_2C=CHOCOCH_3$	B	1,4212	0,9183	124 (760)	35
Heptanal	$CH_3(CH_2)_4CH=CHOCOCH_3$ cis + trans	B	1,4332	0,8884	94 (22)	50

TABLEAU I

PREPARATIONS ET CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES ACETATES D'ENOLS

*L'isomère le plus abondant est purifié par C.P.V.

Méthodes de synthèse : A_1 : par action du cétène, A_2 : par transestérification, B : par action de l'anhydride acétique.

**Produit commercial.

composé B est mise en évidence en spectrographie infrarouge par les absorptions caractéristiques d'une liaison éthylénique en bout de chaîne $CH_2=C\langle$: d'une part, νC-H vinylique absorbe vers 3100 cm^{-1}, d'autre part, le motif $CH_2=C\langle$ a une fréquence νC=C nettement moins élevée que celle du motif $-CH=C\langle$.

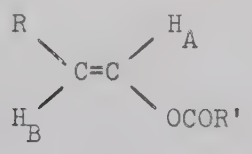
En résonance magnétique nucléaire, le spectre du composé B présente des signaux caractéristiques dans la région des protons vinyliques.

Par contre, la détermination des isomères géométriques correspondant à A n'est pas facile par étude infrarouge. Nous considèrerons plutôt les spectres de résonance magnétique nucléaire et les temps de rétention en chromatographie en phase gazeuse.

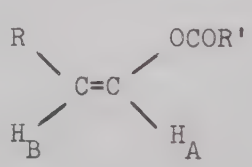
A- RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

Si l'on étudie les esters d'énols d'aldéhydes, le problème est particulièrement simple. Il n'en sera pas de même avec les esters d'énols de cétones.

1- Esters d'énols d'aldéhydes



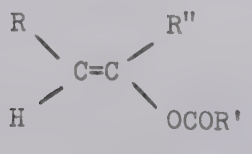
trans



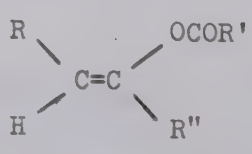
cis

La considération du couplage H_AH_B donne une indication directe ; en effet, $J(H_AH_B)$ trans > $J(H_AH_B)$ cis. De plus, comme on l'a vu, généralement : δ_H trans > δ_H cis.

2- Esters d'énols de cétones



trans



cis

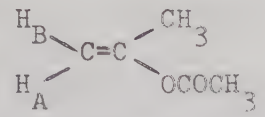
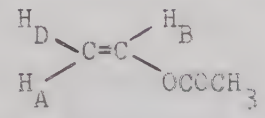
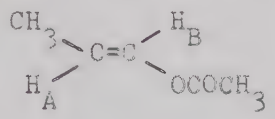
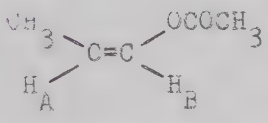
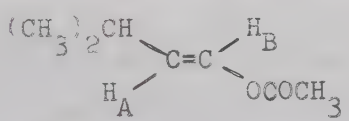
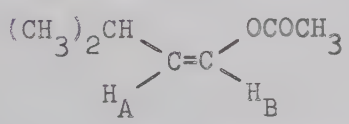
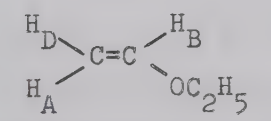
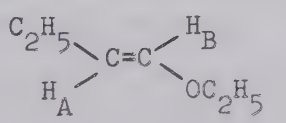
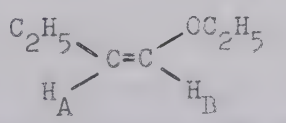
Dérivés	Protons Ethyléniques δ p.p.m.	$J(H_AH_B)$ c.p.s	Solvant	Réf.
	H_A 4,69 H_B 4,50		C_6H_6	(37)
	H_A 4,85 H_B 7,25 H_D 4,55		$CDCl_3$	(38)
	H_A 5,30 H_B non mesuré	12,5	C_6H_6	(37)
	H_A 4,71 H_B non mesuré	7	C_6H_6	
	H_A 5,28 H_B 7,00	12,5	liquide pur	(19)
	H_A 4,63 H_B 6,88	6,5	liquide pur	
	H_A 4,20 H_B 6,45 H_D 4,05		$CDCl_3$	(38)
	H_A 4,69 H_B non mesuré	12	C_6H_6	(37)
	H_A 4,31 H_B non mesuré	6	C_6H_6	

TABLEAU II

SPECTRES RMN DE QUELQUES ESTERS ET ETHERS D'ENOLS

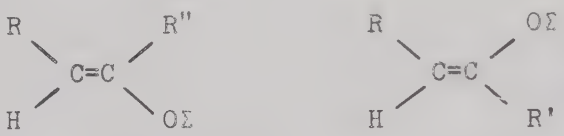
DANS LA REGION D'ABSORPTION DES PROTONS ETHYLENIQUES

Nous ne pourrons pas raisonner sur la valeur des couplages. Nous nous baserons uniquement sur la fréquence de résonance du proton lié au carbone de la liaison éthylénique. Le tableau II montre une série de résultats relevés dans la littérature et concernant des esters et éthers d'énols.

L'examen de ce tableau conduit aux conclusions suivantes :

- le déplacement chimique du proton éthylénique en β de la fonction éther (ou ester) d'énol est lié à sa position géométrique par rapport au groupe acétoxyle ou alcoxyle.

- on observe toujours une valeur maximum de δ(absorption vers les champs faibles) pour le dérivé trans, c'est à dire celui dans lequel H et OΣ sont du même côté de la double liaison.



$$\delta_H \text{trans} > \delta_H \text{cis}$$

Par conséquent, à partir d'un couple d'isomères géométriques, le dérivé trans sera, très vraisemblablement, celui dont le proton éthylénique résonne au champ le plus faible.

B- CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

Sur une colonne chromatographique donnée, un isomère trans a souvent un temps de rétention supérieur à celui de l'isomère cis correspondant. Cependant, cette seule remarque ne suffit pas pour attribuer les structures, d'autant plus que la notion d'isomérie cis-trans est complexe lorsqu'il s'agit d'un ester d'énol trisubstitué. En considérant une série homogène, et dans des conditions sensiblement identiques, on peut penser que l'ordre d'élution des différents isomères est constant. H.O.HOUSE et V.KRAMAR l'ont vérifié à l'aide d'isomères d'esters et d'éthers d'énols à liaison éthylénique trisubstituée dont ils ont établi la structure par résonance magnétique nucléaire (37). M.PEREYRE a fait la même observation dans le cas de différents acétates d'énols (19).

Nous avons constaté, sur tous les mélanges étudiés, que le dérivé cis possède un temps de rétention inférieur à celui du dérivé trans.

L'ensemble de ces données (résonance magnétique nucléaire et chromatographie en phase gazeuse) nous a permis de déterminer sans ambiguïté la structure des esters d'énols que nous avons utilisés.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX DE L'ETUDE DE LA REACTION DE TRANSALCOXYLATION ENTRE LES ESTERS D'ENOLS ET LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

I- GENERALITES : CONDITIONS DE REACTION

Il s'agit de réaliser la réaction suivante :

$$>C=\underset{|}{C}OCOCH_3 + (C_4H_9)_3SnOCH_3 \longrightarrow \underset{\text{stannique}}{\text{dérivé C- ou O-}} + CH_3COOCH_3$$

Il suffit pour cela de mettre les réactifs en présence dans un simple appareil à distiller et de chauffer lentement le mélange jusqu'à 150°.

L'étude expérimentale sera menée à bien dans la mesure où l'on peut :

- éviter toute trace d'humidité,
- isoler facilement le produit stannique,
- établir sa structure.

A- ABSENCE D'HUMIDITE

L'appareillage est parfaitement sec et protégé de l'humidité, la présence d'eau conduisant à toute une série de réactions parasites :

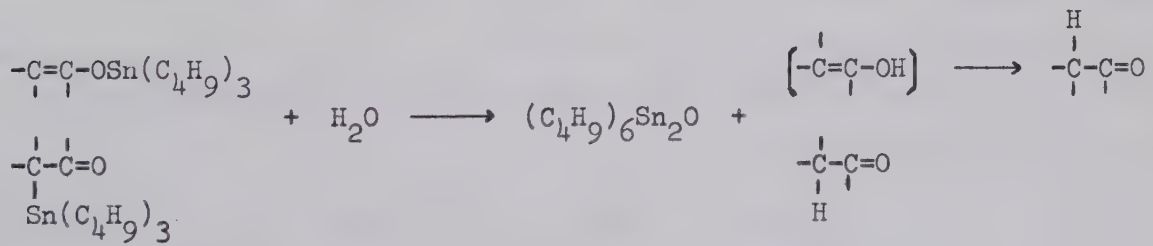
- hydrolyse de l'acétate d'énol, donnant de l'acide acétique capable de scinder le méthoxytributylétain (24) :

On obtient alors l'acétate de tributylétain, solide particulièrement difficile à éliminer du milieu réactionnel. Sublimant et distillant environ à la même température que les dérivés formés, sa présence contribue à un fort abaissement du rendement de la réaction en produit pur.

- hydrolyse du méthoxytributylétain, conduisant à l'oxyde de tributylétain :

L'oxyde de tributylétain ainsi formé réagit avec les esters, donc probablement avec l'ester d'énol, entraînant la présence d'acétate de tributylétain (48 à 50) :

- hydrolyse du dérivé stannique, donnant naissance à la cétone ou à l'aldéhyde et à l'oxyde de tributylétain :



B- <u>ISOLEMENT ET STRUCTURE DU COMPOSE ORGANOSTANNIQUE</u>

La réaction est menée à son terme par une distillation lente qui permet d'éliminer l'acétate de méthyle au fur et à mesure de sa formation :

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}OCOCH_3 \;+\; (C_4H_9)_3SnOCH_3 \longrightarrow \text{dérivé C- ou O- stannique} \;+\; CH_3COOCH_3$$

On opère en léger excès d'acétate d'énol : l'alcoxyétain disparaît entièrement. La purification du dérivé stannique se fait par distillation.

Pour éviter toute hydrolyse au cours de la détermination des structures par les méthodes physicochimiques, les cellules utilisées en infrarouge et les tubes de résonance magnétique nucléaire ont été remplis en caisson anhydre. Néanmoins, malgré toutes ces précautions, il n'est pas possible d'empêcher une légère hydrolyse accidentelle. On la met facilement en évidence par l'examen du spectre infrarouge, puisqu'elle conduit à la cétone ou à l'aldéhyde (fréquence νC=O). On remarque souvent, de ce fait, une association entre la cétone (ou l'aldéhyde) d'hydrolyse et le dérivé stannique, qui se traduit par un abaissement de la fréquence νC=O (23). Cette variation n'empêche pas cependant l'observation de la présence éventuelle de νC=O de la forme C-stannique qui, elle, apparaît à une fréquence nettement plus basse.

L'hydrolyse entraîne également la présence d'une bande νSnOSn vers 780 cm^{-1}.

Remarque :

Par hydrolyse, les bandes νC-H éthyléniques, νC=C et ν_aSnOC disparaissent, tandis qu'apparaît la νC=O correspondant à la cétone ou à l'aldéhyde de départ. Cependant, dans le cas des aldéhydes, cette bande est peu visible du fait de la volatilité de ce produit et, peut-être aussi, de l'association signalée par A.DAVIES entre aldéhyde et dérivé alcoxystannique ou oxyde de trialcoylétain (51) :

$$R_3SnOR' + R''CHO \rightleftharpoons R''\underset{\underset{OSnR_3}{|}}{CH}OR'$$

$$R_3SnOSnR_3 + R''CHO \longrightarrow R''\underset{\underset{OSnR_3}{|}}{CH}OSnR_3$$

II- PARTIE EXPERIMENTALE

A- REACTION DES ESTERS D'ENOLS AVEC LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

Dans le tableau III sont consignés les résultats de la réaction du méthoxytributylétain avec les acétates d'énols envisagés.

Les quantités de réactifs utilisés et de produits obtenus sont reportées dans le tableau IV.

Les caractéristiques physiques et les analyses de ces derniers sont indiquées dans le tableau V.

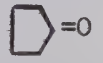
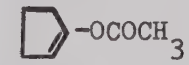
B- CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES PRODUITS OBTENUS

- Les principales caractéristiques des spectres infrarouges des produits obtenus sont rassemblées dans le tableau VI.

A titre d'exemples, les figures 1 et 3 représentent les spectres infrarouges dans la région $\nu C=O$ et $\nu C=C$ des dérivés (V) et (VI).

- Les absorptions caractéristiques des spectres de résonance magnétique nucléaire sont reportées dans le tableau VII. Les déplacements chimiques sont exprimés en p.p.m. par rapport au T.M.S. ($\delta=0$), et les constantes de couplages en c.p.s.

Les figures 2,4 et 5 montrent l'absorption des protons des formes O-Sn et C-Sn de trois dérivés synthétisés, (V), (VI) et (IX).

	Cétone ou aldéhyde	Acétate d'énol de départ	Rdt %	Composés obtenus %		% cis-trans
				C-dérivé	O-dérivé	O-dérivé
(I)	$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	$CH_2=\overset{\overset{OCOCH_3}{\|}}{C}CH_3$	79	100		
(II)			35		100	
(III)			37	57	43	
(IV)	$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	$CH_3CH=\overset{\overset{OCOCH_3}{\|}}{C}CH_3$ cis	44	77	23	0-100
(V)	$(CH_3)_3C\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	$CH_2=\overset{\overset{OCOCH_3}{\|}}{C}C(CH_3)_3$	52	75	25	
(VI)	$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH_3$	$CH_3CH=\overset{\overset{OCOCH_3}{\|}}{C}CH_2CH_3$ cis	57	30	70	25-75
(VII)	$(CH_3)_2CHCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_2CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CHCH=\overset{\overset{OCOCH_3}{\|}}{C}CH_2CH(CH_3)_2$ cis	48		97	50-50

(VIII)	$C_6H_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	$CH_2=\underset{\underset{OCOCH_3}{\|}}{C}C_6H_5$	51	78	22	
(IX)	$CH_3(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$	$CH_3CH_2CH=CHOCOCH_3$ cis+trans	49		100	60-40
(X)	$(CH_3)_2CH\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$	$(CH_3)_2C=CHOCOCH_3$	40		100	
(XI)	$CH_3(CH_2)_5\overset{\overset{O}{\|}}{C}H$	$CH_3(CH_2)_4CH=CHOCOCH_3$ cis+trans	63		100	59-41

TABLEAU III

REACTION DU METHOXYTRIBUTYLETAIN AVEC DES ACETATES D'ENOLS

DE CETONES OU D'ALDEHYDES

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}}OCOCH_3 \;+\; (C_4H_9)_3SnOCH_3 \longrightarrow \begin{cases} -\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}}OSn(C_4H_9)_3 \\ -\underset{|}{\overset{|}{C}}-\overset{|}{C}=O \\ \quad\;\; | \\ \quad\; Sn(C_4H_9)_3 \end{cases} \;+\; CH_3COOCH_3$$

Acétate d'énol			$(C_4H_9)_3SnOCH_3$		Stannique +	
	g	mole	g	mole	g	%
(I)	8	0,080	20	0,062	17	79
(II)	9	0,064	19,7	0,061	8,2	35
(III)	10	0,079	23	0,071	9,8	37
(IV)	7	0,061	18,5	0,057	9,2	44
(V)	5,2	0,036	11,3	0,035	7,2	52
(VI)	6,2	0,048	15	0,046	11,6	57
(VII)	9,2	0,049	15	0,046	9,6	48
(VIII)	5,2	0,032	10	0,031	6,5	51
(IX)	5,3	0,046	14,1	0,044	8,1	49
(X)	4,7	0,041	13	0,040	6	40
(XI)	8,5	0,054	16,4	0,051	13	63

TABLEAU IV

Ce tableau donne des exemples de proportions de réactifs, utilisées au cours de nos essais.

+ Les rendements rapportés sont dans tous les cas établis à partir de produits distillés et purs.

	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	RM Calc. C-Sn	RM Calc. O-Sn	RM Tr.	Analyse, trouvé(calculé)(%) C	H	Sn
(I)	132/1,9	1,4863	1,1316	87,57	88,36	88,09	51,50(51,87)	9,18(9,22)	34,59(34,29)
(II)	146-8/1,3	1,4942	1,1324	99,33	100,12	99,53	56,07(55,81)	9,23(9,30)	30,32(30,75)
(III)	144-6/1,4	1,4930	1,1397	94,85	95,49	95,11	54,23(54,69)	9,14(9,11)	32 12(31,90)
(IV)	115/0,8	1,4820	1,1152	92,35	92,99	92,30	52,83(53,18)	9,27(9,41)	32,77(32,96)
(V)	118/0,3	1,4811	1,0840	101,61	102,25	102,07	55,38(55,52)	9,69(9,77)	30,43(30,60)
(VI)	121-3/0,8	1,4808	1,1084	96,98	97,62	96,25	54,33(54,40)	9,35(9,60)	32,09(31,73)
(VII)	145-6/2	1,4732	1,0441	115,50	116,14	115,84	58,56(58,47)	10,21(10,20)	27,66(27,61)
(VIII)	138/0,7	1,5249	1,1514	107,61	108,40	108,84	58,51(58,68)	8,40(8,31)	29,23(29,09)
(IX)	119-21/0,6	1,4802	1,0950	92,35	92,99	93,69	52,96(53,18)	9,28(9,42)	32,58(32,96)
(X)	104-6/0,2	1,4812	1,0960	92,99	92,99	93,77	53,07(53,18)	9,53(9,42)	32,67(32,96)
(XI)	142/0,8	1,4797	1,0710	106,24	106,88	106,84	56,61(56,57)	9,96(9,92)	29,42(29,53)

TABLEAU V

CARACTERISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS PAR TRANSALCOXYLATION

Esters d'énol de départ	ν(=C-H)	ν(C=O)[a]	ν(C=C)[b]	ν_a(SnOC)[a]
(I)		1676		
(II)	3022		1647	1190
(III)	3025	1699	1626	
(IV)	3020	1675	1659 (1654)[c]	
(V)	3107	1665	1621	
(VI)	3025	1675	1655 (1649)	
(VII)	3021		1642 (1648)	
(VIII)		1650		
(IX)	3010		1634 (1639)	1161 (1150)
(X)	3022		1662 (1666)	1169
(XI)	3015		1635 (1639)	1163

TABLEAU VI

SPECTRES IR DES PRODUITS STANNIQUES

OBTENUS PAR TRANSALCOXYLATION DES ESTERS D'ENOLS

- Les valeurs des fréquences IR sont exprimées en nombres d'onde (cm^{-1}).
- [a], bandes déplacées en solution dans le chloroforme.
- [b], bandes non déplacées dans le chloroforme.
- [c], les valeurs entre parenthèses correspondent aux fréquences d'absorption d'une épaule.

	>C=C-H	CH_3C- (=O)	$-CCH_2Sn\equiv$ (=O)
(I)		1,96	2,28
(II)	4,36*		
(III)	4,10		
(IV)	4,24 (quadruplet;J:6)**	1,90	
(V)	3,29		2,21
	3,61		
(VI)	4,10 (quadruplet;J:7)		
	4,23 (quadruplet;J:6,5)		
(VII)	3,92 (doublet;J:8,5)		
	4,07 (doublet;J:7)		
(VIII)	3,96		2,84
	4,54		
(IX)	6,66 (doublet;Jcis:5,5)		
***	6,86 (doublet;Jtrans:11,5)		
	4,45 6 raies (Jcis:5,5;J:7)		
	4,81 6 raies (Jtrans:11,5;J:7)		
(X)	6,64		
(XI)	6,23 (doublet;Jcis:6)		
	6,36 (doublet;Jtrans:11,5)		
	3,98 6 raies (Jcis:6;J:7)		
	4,33 6 raies (Jtrans:11,5;J:7)		

TABLEAU VII

SPECTRES RMN DES PRODUITS STANNIQUES

* δ exprimé en p.p.m. ** J exprimé en c.p.s.

*** Dans le cas des composés obtenus à partir des esters d'énols d'aldéhydes, leur structure $-CH_2-CH=CHOSnR_3$ permet d'observer à la fois les couplages J(HC=CH)cis et trans ainsi que le couplage vicinal $J(H_2C-CH)$.

ETUDE DE LA REACTION DE L'ACETATE D'ENOL DE LA PINACOLINE AVEC LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

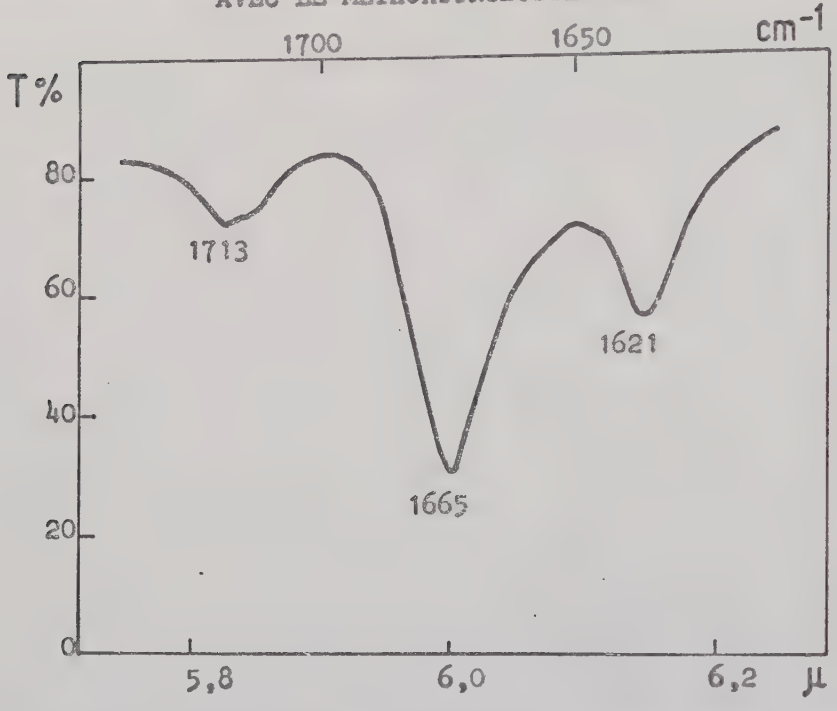


Figure 1- Spectre infrarouge dans la région $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$.

1621 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ de la forme O-stannique,

1665 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ de la forme C-stannique,

1713 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ de la cétone d'hydrolyse associée

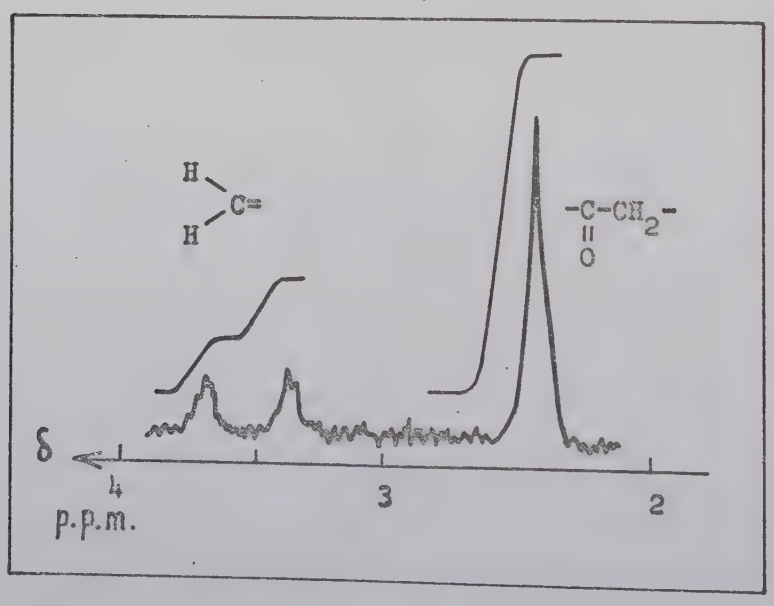


Figure 2- Spectre R.M.N. Dosage des formes isomères.

ETUDE DE LA REACTION DE L'ACETATE D'ENOL DE LA DIETHYLCETONE AVEC LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

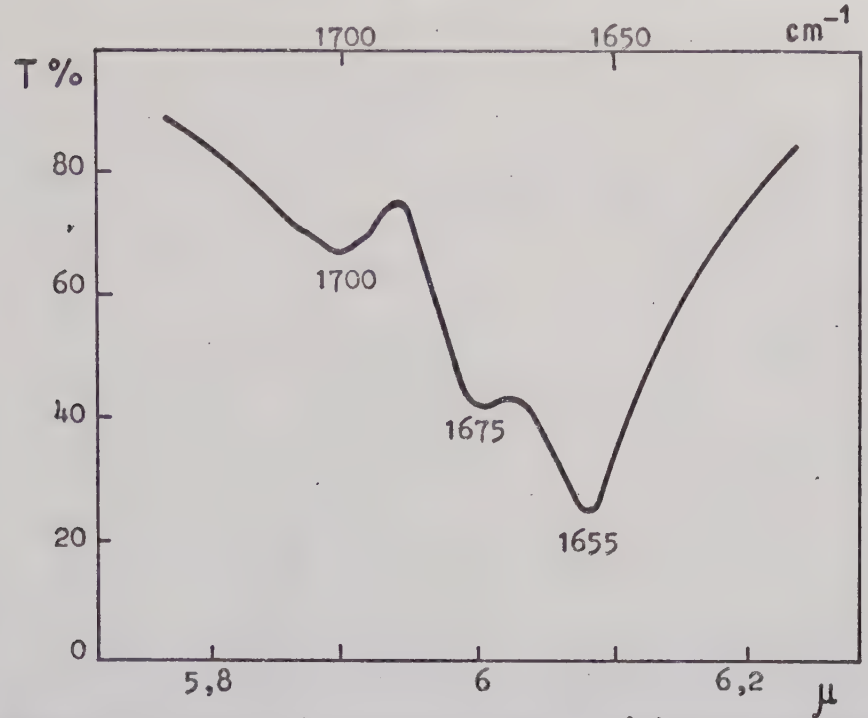


Figure 3- Spectre infrarouge dans la région $\nu_{C=O}$ et $\nu_{C=C}$.

1655 cm^{-1} : $\nu_{C=C}$ de la forme O-stannique,

1675 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ de la forme C-stannique,

1700 cm^{-1} : $\nu_{C=O}$ de la cétone d'hydrolyse associée.

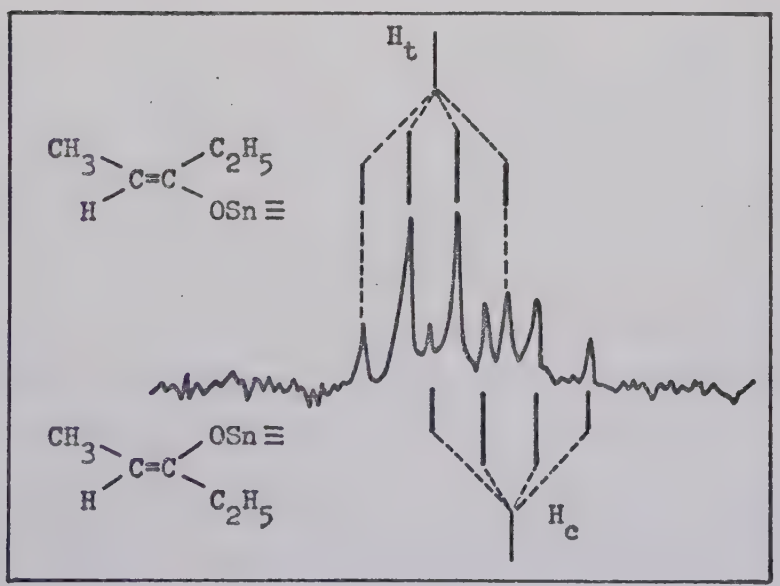


Figure 4- Spectre R.M.N. Absorption du proton éthylénique de la forme O-stannique (cis et trans).

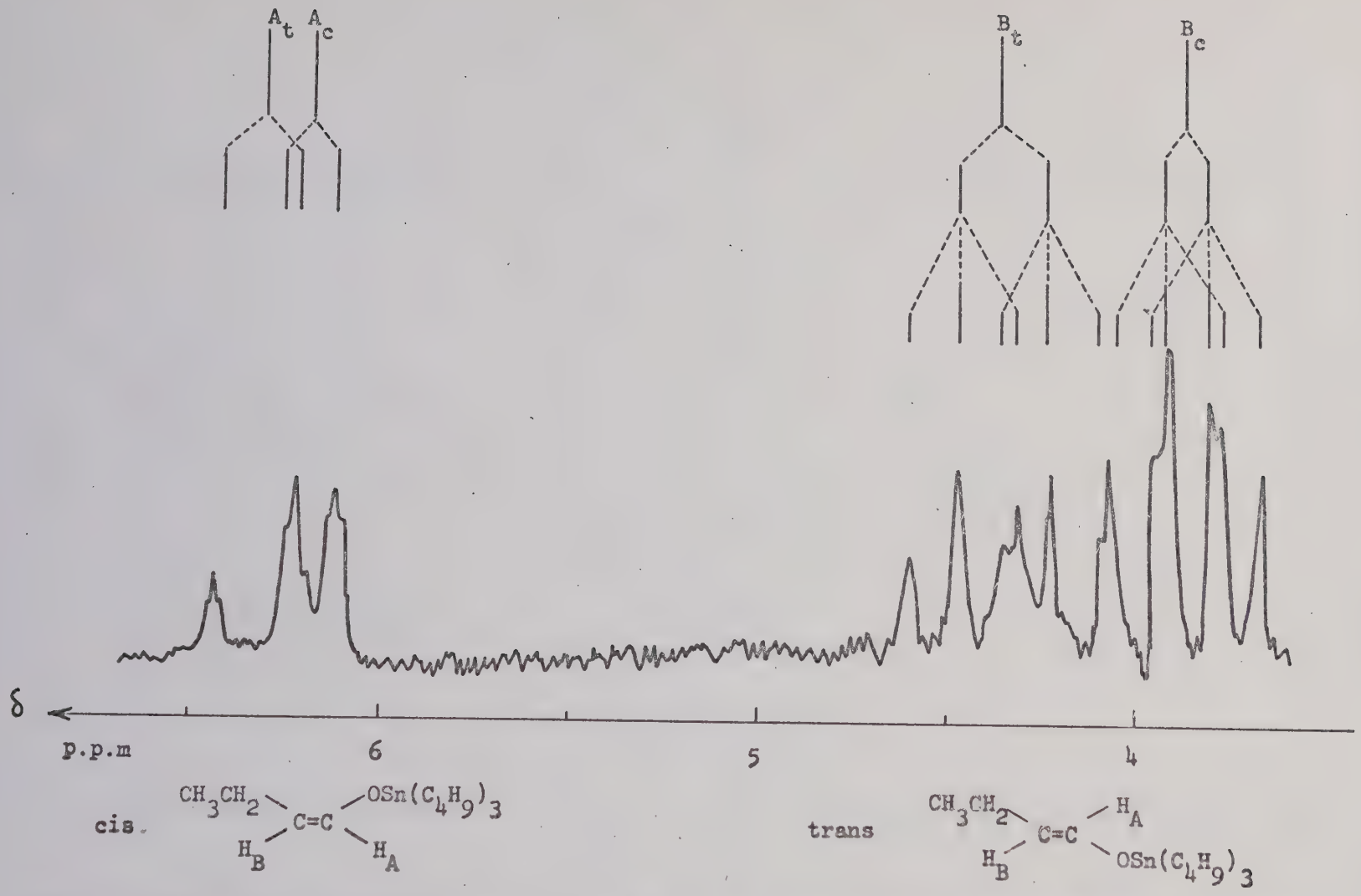


Figure 5- Etude de la réaction de l'acétate d'énol du butyraldéhyde avec le méthoxytributylétain. Spectre R.M.N. Absorptions des protons éthyléniques.

CHAPITRE IV

DISCUSSION DES RESULTATS

MECANISMES DES REACTIONS

Nous allons envisager les mécanismes de formation des dérivés C- et O-stanniques isolés et tenter d'interpréter les résultats expérimentaux.

I- JUSTIFICATION DE LA FORMATION DES C- ET O-DERIVES

D'une manière générale, dans nos conditions expérimentales, on constate que les esters d'énols de cétones conduisent à un mélange de dérivés C- et O-stanniques. Il existe cependant des cas limites où l'on observe la présence d'un seul isomère. Par contre, avec les esters énols d'aldéhydes, on obtient uniquement des énoxyétains, sauf avec l'acétate de vinyle qui donne un mélange des deux formes.

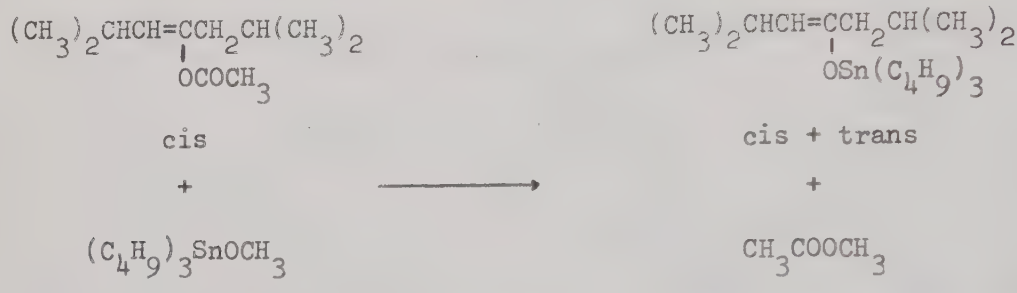
Il est logique de penser que l'obtention d'un O-dérivé provient de l'échange des fonctions au cours de la réaction de transalcoxylation entre le méthoxytributylétain et l'ester d'énol de départ selon :

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}}OCOCH_3 + (C_4H_9)_3SnOCH_3 \longrightarrow -\underset{|}{\overset{|}{C}}=\underset{|}{\overset{|}{C}}OSn(C_4H_9)_3 + CH_3COOCH_3$$

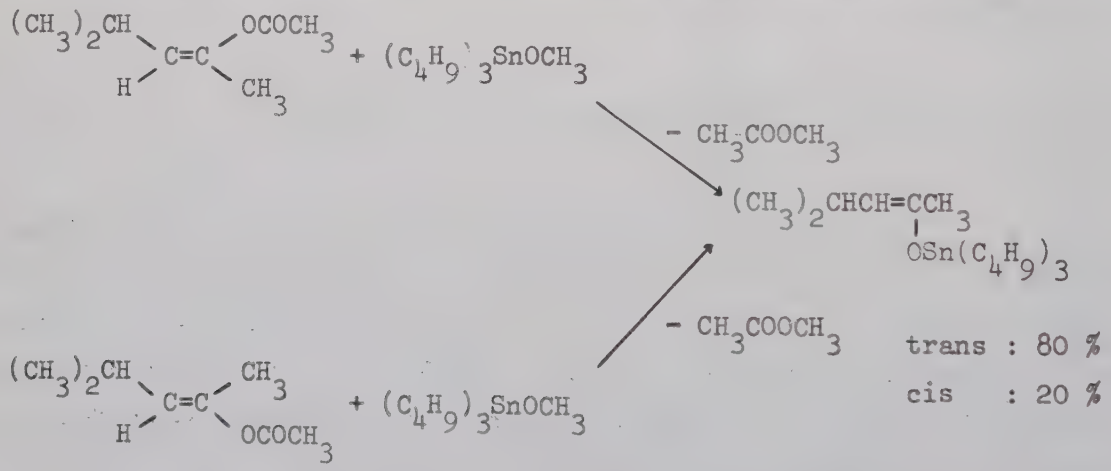
Une telle équation ne rend pas compte de la formation des dérivés C-stanniques. Cependant, nous pensons que la réaction d'échange entre les groupes énoxyle et méthoxyle est susceptible, dans des cas favorables,

de provoquer l'apparition de C-dérivés.

Nous avons en effet établi que la structure géométrique initiale de la liaison éthylénique de l'ester d'énol n'est pas conservée dans le composé stannique. Par exemple, pour l'acétoxy-4 diméthyl-2,6 heptène-3, de structure cis, nous avons obtenu un mélange en quantités égales des dérivés énoxystanniques cis et trans,



De même, dans le cas des esters d'énols de la méthylisobutylcétone, M. PEREYRE a pu montrer que la structure du produit O-stannique obtenu était indépendante de celle de l'ester d'énol de départ. Par exemple (19) :



Par conséquent, pour justifier ces résultats expérimentaux, on peut admettre que la réaction d'échange conduisant à un dérivé énoxylé fait intervenir, à un certain moment, une espèce de type énolate. Cet ion peut être libre ou, étant donnée la nature du milieu réactionnel, sous forme de paire d'ions. Néanmoins, pour des raisons de commodité d'exposé, nous le représenterons sous sa forme libre.

On sait qu'un ion énolate peut être considéré comme un hybride des structures limites énolate et carbéniate. L'intervention de cette dernière

entraîne obligatoirement une perte de stéréochimie au niveau de la liaison oléfinique :

(I) (II) (I')

Cette hypothèse est en accord avec le fait que l'isomérie géométrique du dérivé O-stannique est indépendante de celle de l'ester d'énol de départ. Elle est également en accord avec le fait que, dans certains cas, on observe la présence de dérivés C-stanniques : ils proviendraient d'une participation de la structure (II) au bilan final.

Cependant, il est nécessaire d'examiner en détail une seconde possibilité qui permettrait d'expliquer la présence des cétones ou aldéhydes α-stanniques. En effet, à plusieurs reprises, la littérature récente a fait état de transformations mutuelles entre des formes C- et O-métalliques.

Ainsi, les acétals siliciés de cétènes peuvent, dans certaines conditions, se transformer en esters α-siliciés (107) :

De même, les cétones α-siliciées se transforment en énoxysilanes, selon (54, 55, 108) :

Récemment, I.F. LUTSENKO et ses collaborateurs ont signalé une "germanotropie" entre les cétones α-germaniées et les énoxygermanes (53). Les auteurs synthétisent un mélange de ces deux dérivés par réactions de la tripropylstannylacétone avec le bromotriméthylgermane (pourcentage

de O-dérivé déterminé par R.M.N. : 10 %). Au cours du temps, le mélange évolue pour atteindre un équilibre (4 % de O-dérivé). Enfin, à 170°, le pourcentage d'énoxygermane monte à 17 % et on atteint à nouveau l'équilibre à température ambiante :

$$(CH_3)_3GeCH_2COCH_3 \rightleftharpoons (CH_3)_3GeOC(CH_3)=CH_2$$

On peut donc se demander si, en série organostannique, un équilibre n'est pas susceptible d'intervenir entre les deux structures, indépendamment de la réaction de transalcoxylation proprement dite :

$$\text{C=C}(\text{OSnR}_3) \rightleftharpoons \text{-C-C=O}(\text{SnR}_3) \rightleftharpoons \text{C=C}(\text{OSnR}_3)$$

Pour tenter de répondre à cette question, nous avons envisagé une série d'expériences :

Etude de l'évolution du mélange en cours de transalcoxylation

Nous avons vérifié que les pourcentages des produits isomères présents en fin de réaction ou après distillation correspondent à ceux que l'on peut observer au cours de la transalcoxylation. Puisque la réaction peut être suivie en R.M.N., nous avons étudié l'apparition des signaux des formes C- et O-stanniques de l'acétophénone. Par intégration des pics correspondant à chaque isomère, nous avons constaté que, dans la limite des erreurs, les pourcentages ne semblent pas varier en cours de réaction et sont identiques à ceux que l'on note après distillation. L'intégration s'avérant délicate et entachée d'erreurs, il est seulement possible d'affirmer que s'il y a une variation du taux des isomères, elle ne peut être que très faible.

Etude de la transalcoxylation en présence de solvants

Nous avons suivi la réaction de transalcoxylation en présence de solvants qui pourraient induire des modifications dans les pourcentages respectifs des isomères (109) en prenant par exemple la transalcoxylation de

l'ester d'énol dérivé de l'acétophénone. Nous l'avons suivie dans le tétrachlorure de carbone et le chloroforme. Aux erreurs d'expérience près, il n'est pas apparu de variations notables, que ce soit en cours ou en fin de réaction. Dans le même ordre d'idée, nous avons envisagé la transalcoxylation de l'acétate d'isopropényle dans l'hexaméthylphosphotriamide, solvant connu pour induire des pourcentages importants de O-alkylation des cétones (110 à 112). Nous n'avons pas pu mettre en évidence la formation d'un dérivé O-stannique.

Etude de la réactivité du mélange d'isomères

Dans l'hypothèse où les deux isomères ont des vitesses de réaction différentes vis-à-vis d'un réactif donné et où un éventuel équilibre ne se rétablirait pas immédiatement, il devrait être possible d'obtenir des variations de pourcentages. Nous avons cherché à les mettre en évidence à partir du mélange dérivé de l'acétophénone et de quantités variables d'acide benzoïque. Les produits stanniques n'ayant pas réagi ont toujours une composition identique à celle du mélange de départ. Ce résultat ne permet évidemment pas de conclure.

Etude en fonction de la température

Nous avons examiné cette influence au moyen des méthodes physicochimiques, à propos du mélange de C- et O-dérivés obtenu par transalcoxylation de l'acétate d'énol de la pinacoline. Si un équilibre existe, il doit être sensible à toute variation thermique : nous avons enregistré les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire à différentes températures.

Infrarouge

Les bandes νC=O de la forme O-stannique (25 %) à 1 621 cm^{-1} et νC=O du C-dérivé (75 %) à 1 665 cm^{-1} sont suffisamment espacées pour envisager l'enregistrement des spectres à des températures différentes. Les spectres ont été effectués en solution dans le tétrachlorure de carbone et aux températures suivantes : -15°, 23°, 39°, et 61°.

Nous n'avons observé aucune modification notable des intensités relatives des bandes νC=C et νC=O.

R.M.N.

Nous avons utilisé le même mélange organostannique, sans solvant et dans un tube scellé. La mesure a été effectuée en comparant les aires des signaux dus aux protons CH_2= et -CH_2C=O, des deux formes présentes dans le milieu, à -35°, -25°, 30°, 60°, 98° et 120°.

Quelle que soit la température, le rapport des surfaces reste sensiblement constant ; compte tenu des erreurs expérimentales, ce résultat ne permet pas de conclure en faveur d'un équilibre. Cependant, l'observation à 120° (comme à température ambiante) des signaux correspondant aux deux isomères et le fait que l'élévation de la température ne tend pas à les rapprocher ou à provoquer une coalescence semblent indiquer que la transformation mutuelle des deux formes, si elle existe, est un phénomène lent par rapport à la mesure R.M.N.

Remarque :

Nous étudierons, dans la suite de notre exposé, de nouveaux modes d'obtention des dérivés C- et O-stanniques. Quelle que soit la méthode utilisée, nous avons toujours constaté les mêmes pourcentages des différents isomères. Ces observations ne peuvent servir à résoudre le problème : elles pourraient s'interpréter, comme nous le verrons, aussi bien par une métallotropie qu'en faisant appel à un intermédiaire réactionnel du type énolate, commun à toutes les préparations.

En conclusion de tous ces essais, il semble difficile de préciser si l'on est en présence d'un mélange provenant d'une réaction susceptible de produire les deux isomères ou d'une métallotropie postérieure à la formation de l'un d'entre eux.

La séparation d'échantillons purs des composants d'un mélange de dérivés C- et O-stanniques devrait permettre de résoudre cette question. Cependant, nous avons vu que, chimiquement, elle s'avère impossible. Nous n'avons pas tenté cette opération en chromatographie en phase gazeuse préparative par suite des difficultés expérimentales. En effet, il est d'abord nécessaire d'obtenir des dérivés volatils de la série triméthylée de l'étain et ces synthèses

posent des problèmes d'ordre préparatif vue l'extrême sensibilité à l'humidité des composés envisagés.

A l'heure où ce travail était mis sous presse, I.F. LUTSENKO et ses collaborateurs publiaient une communication préliminaire (Journal of Organometallic Chemistry, mai 1969, 17(2), P 13) relative à l'équilibre métallotropique que nous avons envisagé.

Les auteurs rapportent des résultats R.M.N. en présence d'halogénure de trialkylétain. Dans ces conditions, ils observent une coalescence des signaux $R_3SnCH_2COCH_3$ et $R_3SnO(CH_3)C{=}CH_2$ ainsi que la disparition des couplages $^{117,119}Sn{-}CH_2$, indiquant un équilibre très rapide entre les deux formes isomères. Ils signalent également que, si la tributylstannylacétone est obtenue à partir de méthoxytributylétain exempt d'halogénure stannique, la R.M.N. permet de déceler la présence d'environ 6 % d'énoxyétain.

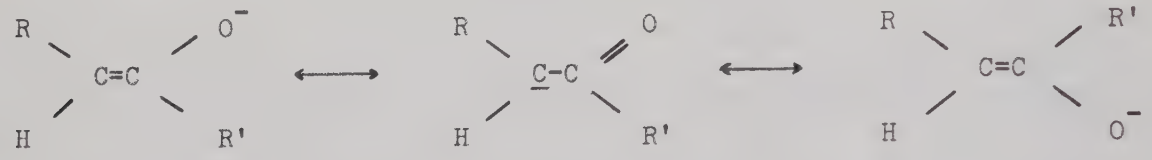
Il ne fait aucun doute, nous l'avons vérifié, que l'équilibre métallotropique se manifeste en présence d'halogénure organostannique ainsi que le rapportent les auteurs. Cependant, nos propres résultats, en particulier les effets de température sur des échantillons de mélanges isomères C- et O- stanniques exempts d'halogénure, semblent montrer qu'un tel équilibre ne paraît pas intervenir.

L'isolement ou l'enrichissement de l'un ou l'autre des isomères par chromatographie préparative ou par distillation avec une colonne de haute efficacité s'impose avant de pouvoir conclure définitivement sur l'existence d'une métallotropie en l'absence des quantités importantes d'halogénures employées par les auteurs.

II- ESSAI D'INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Quel que soit le mécanisme de la formation des composés obtenus, il semble possible de justifier les pourcentages de chaque isomère en s'appuyant sur des arguments électroniques et surtout stériques.

En effet, dans l'hypothèse d'un intermédiaire énolate, il apparaît que les différents substituants de la double liaison énolique ont un rôle important dans la stabilisation préférentielle des structures de l'ion intermédiaire :



(I) (II) (I')

Les résultats rassemblés dans le tableau III semblent permettre de dégager quelques règles simples :

- Il paraît logique d'attendre de préférence la forme O-stannique, étant donnée l'électronégativité des éléments oxygène et étain en présence. Cependant, la tendance à former des liaisons métal-oxygène n'est pas absolue ; on isole des dérivés C-stanniques, principalement avec certains esters d'énols de cétones.

- On constate que la forme C-stannique intervient particulièrement pour les esters d'énols de cétones dans lesquels R est un hydrogène ou un groupe peu volumineux. La participation de la structure (II) semble donc liée à des facteurs stériques.

Dans l'hypothèse où une métallotropie intervient, les mêmes arguments peuvent être avancés : dérivés O-stanniques favorisés en principe, influence stérique du groupe R tendant à défavoriser la structure C-stannique encombrée,

Si l'on examine le tableau III, on distingue des groupes de composés dont les résultats présentent des analogies. Nous tenterons de les interpréter pour les esters d'énols dérivés des cétones ou aldéhydes suivants

- Acétone, acétophénone, pinacoline.
- Méthyléthylcétone, diéthylcétone, diisobutylcétone.
- Cyclopentanone, cyclohexanone.
- Butanal, méthyl-2 propanal, heptanal, éthanal.

A- ACETONE, ACETOPHENONE, PINACOLINE

Pour l'acétate d'énol de l'acétone, nous avons constaté que seul le C-dérivé se forme.

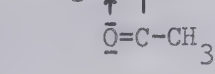
Pour les acétates d'énols de l'acétophénone et de la pinacoline, on obtient, à côté du C-dérivé, respectivement 22% et 25% de O-dérivé

On voit donc que l'ester d'énol de l'acétone constitue un cas tout à fait remarquable.

La justification de ce résultat paraît liée à plusieurs facteurs, notamment :

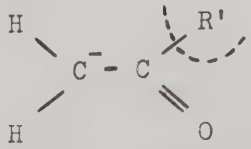
- empêchement stérique minimum (R=H, R'=CH_3) qui ne limite pas la formation d'une liaison Sn-C,

- le composé obtenu, cétone α-stannique, possède très certainement une stabilité particulière que ne présenterait pas l'énoxyétain isomère ; nous avons en effet déjà noté que cette cétone présente une absorption νC=O très abaissée. Ce déplacement a été interprété par une conjugaison du type σ-¶ entre le carbonyle et la liaison carbone-métal. De plus, il faut remarquer qu'une telle structure est favorable à l'établissement d'un complexe donneur-accepteur entre les électrons libres de l'atome d'oxygène et l'atome d'étain dont on connaît bien la tendance à la coordinance 5 (cet effet expliquerait également l'abaissement de la fréquence d'absorption du carbonyle). Des preuves expérimentales de l'existence d'une telle coordination ont été apportées à la suite de travaux sur l'effet MÖSSBAUER et confirment le schéma suivant (56, 57) :

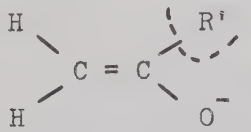


En série organosiliciée d'autre part, on a montré que les cétones α-siliciées présentent une coordination marquée entre l'atome de silicium et l'atome d'oxygène du carbonyle (interaction entre les électrons libres de l'oxygène et les orbitales d du silicium (58).

En ce qui concerne les dérivés de l'acétophénone et de la pinacoline, on peut supposer que la taille de R' limite l'établissement de la liaison étain-carbone à partir du carbanion :



Cette influence doit également s'exercer dans le même sens sur la participation de la forme énolate,

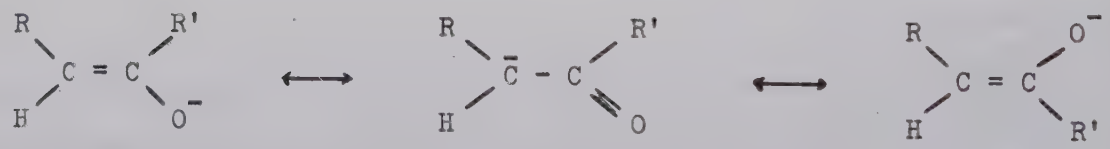


mais elle est moins marquée que dans le cas précédent comme on peut le constater sur les modèles moléculaires : la liaison simple C-O éloignant le groupe attaquant du reste de la molécule, il paraît normal d'observer dans ces conditions une diminution du pourcentage de dérivés C-stanniques.

Un raisonnement analogue peut être avancé pour justifier le déplacement d'un éventuel équilibre métallotropique vers la forme O-stannique.

B- METHYLETHYLCETONE, DIETHYLCETONE, DIISOBUTYLCETONE

Dans cette série, contrairement à ce qui précède, R est différent de H :



On conçoit alors que la taille du groupe R joue un rôle important. L'approche du groupe stannique sur le carbone de la forme carbonylée sera d'autant plus difficile que R sera volumineux.

De même, au niveau des produits formés, la présence sur un

carbone d'un groupe R volumineux et de $(C_4H_9)_3Sn$ doit limiter le pourcentage de dérivé C-stannique.

Deux cas sont à considérer :

1- R = CH_3 : méthyléthylcétone et diéthylcétone

La présence d'un groupe méthyle défavorise la forme C- au profit de l'isomère O-stannique. De plus, comme nous l'avons vu plus haut, la taille du groupe R' contribue à accentuer l'effet du groupe méthyle placé en R.

On constate, en effet, une augmentation du pourcentage de la forme O-stannique quand on envisage la série suivante :

	R'	O-dérivé %
méthyléthylcétone	CH_3	23
diéthylcétone	C_2H_5	70
méthylpropylcétone (19)	C_3H_7	75

2- R = $(CH_3)_2CH$- : diisobutylcétone

Nous avons ici un groupe très volumineux qui va gêner considérablement l'établissement ou la stabilité d'une liaison étain-carbone, à côté de R' également encombrant (R' = $CH_2CH(CH_3)_2$).

Il est normal, dans ces conditions, que seul un O-dérivé soit isolé.

C- CYCLOPENTANONE, CYCLOHEXANONE

L'ester d'énol de la cyclopentanone conduit à un mélange de C-(57 %) et de O-(43 %) dérivé. Celui de la cyclohexanone par contre, exclusivement, à du O-dérivé.

Ce résultat peut s'interpréter en considérant la stabilité d'une double liaison à l'intérieur d'un cycle en C_6 (deux carbones sp^2 dans le cycle) par rapport à une double liaison juxtacyclique (un seul carbone sp^2 dans le cycle). Cet ordre de stabilité est inversé en série cyclopentanique (114). Nos observations sont accord avec ces règles générales : en

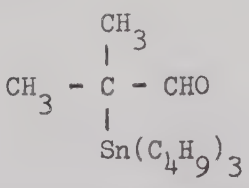
série C_6, nous obtenons uniquement un énoxyétain ; en série C_5, la formation de ce dérivé est défavorisée et il semble logique d'attendre une proportion importante de cétone α-stannique.

D- BUTANAL, METHYL-2 PROPANAL, HEPTANAL, ETHANAL

Avec les esters d'énols étudiés, à l'exception de l'acétate de vinyle, seuls des dérivés énoxystanniques ont été mis en évidence.
Nous distinguerons trois cas :

1- Méthyl-2 propanal

Le dérivé C-stannique



est très improbable car il nécessiterait l'établissement d'une liaison entre l'étain et un carbone déjà porteur de deux groupes méthyles.

On a souvent remarqué, principalement lors de l'action d'hydrures organostanniques sur des oléfines substituées, que l'étain ne se fixe pas sur un carbone portant deux groupes méthyles (19, 60, 61).

La formation exclusive de O-dérivé semble donc logique.

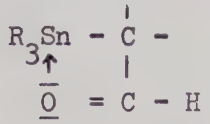
2- Butanal, heptanal

Nous trouvons ici, un cas semblable à celui de la série méthyl-éthylcétone, diéthylcétone et diisobutylcétone (avec R'=H).

Les groupes R (C_2H_5 et C_5H_{11}) sont relativement volumineux (tout au moins comparés à R = H) et par conséquent, ils doivent défavoriser le C-dérivé.

Un argument supplémentaire permet de justifier la seule présence de O-dérivé : nous avons vu qu'une cétone α-stannique est stabilisée par coordination interne et ce facteur peut être important au stade même de sa

formation. Si nous considérons un éventuel aldéhyde α-stannique,



la présence d'un hydrogène sur le carbonyle entraîne une densité électronique (donc une basicité de l'oxygène) plus faible que dans le cas d'une cétone α-stannique. Ainsi l'association donneur-accepteur sera certainement moins importante et l'aldéhyde α-stannique moins stabilisé.

3- Ethanal

Dans le cas de l'acétate de vinyle et de ses produits de transalcoxylation, il n'y a pas de gêne stérique au niveau du carbone et, dans ces conditions, on peut attendre la formation d'un dérivé C-stannique. Cependant, comme nous venons de le voir, la stabilisation de l'aldéhyde α-stannique est moins forte que celle d'une cétone α-stannique : ceci peut justifier l'obtention d'un mélange d'isomères.

Remarque :

Dans la discussion des proportions de produits C- ou O-métallés, nous avons principalement considéré les effets stériques des différents groupes portés par la double liaison de l'ester d'énol initial. Il faut noter que les effets électroniques de ces radicaux jouent également un rôle : c'est notamment le cas des groupes alcoyles R et R" qui, donneurs d'électrons, tendent à déstabiliser la charge sur le carbone au profit de l'oxygène, accroissant ainsi les chances de formation d'un O-dérivé.

D E U X I E M E P A R T I E

REACTIONS D'ECHANGE DES ALCOXYTRIORGANOETAINS AVEC DIVERS DERIVES SILICIES

La scission de la liaison étain-oxygène par attaque nucléophile sur l'étain a été mise en évidence à propos de nombreux réactifs tels que : chlorures d'acides, acides, acétyléniques, organomagnésiens, eau, alcools, esters, (19,25,62 à 64).

En particulier, il a été montré au Laboratoire que certains halogénures d'alcoyle sont capables de provoquer cette scission étain-oxygène (26) :

$$R_3SnOR' + R''X \longrightarrow R_3SnX + R''OR'$$

Les halogénosilanes, dont la mobilité de l'atome d'halogène est connue, conduisent également à un échange fonctionnel, la formation de la liaison étain-halogène étant liée au caractère très électropositif de l'étain :

$$\equiv SiX + \equiv SnOR \longrightarrow \equiv SiOR + \equiv SnX$$

Cette réaction d'échange, applicable aux dérivés énoxystanniques, permet la synthèse de dérivés isologues (26,31,65) :

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}OSnR_3 + R'_3SiX \longrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}OSiR'_3 + R_3SnX$$

Nous avons envisagé d'étendre cette possibilité à la synthèse de séries de dérivés mono ou polyénoxysiliciés, halogénés ou non, à partir des dérivés dont nous avons vu la préparation dans la première partie de notre exposé (22,66).

Avec les halogénohydrogénosilanes, la réaction est compliquée par l'intervention d'un clivage de la liaison silicium-hydrogène (66,67). Nous étudierons cette réaction d'échange et déterminerons les conditions expérimentales nécessaires à la synthèse d'alcoxy- ou énoxysilanes comportant une liaison silicium-hydrogène (66,68).

Nous envisagerons enfin l'action des composés organométalliques possédant des liaisons métal-oxygène sur les alcoxy- et énoxyétains.

CHAPITRE I

SYNTHESES DE MONO OU POLYENOXYSILANES COMPORTANT EVENTUELLEMENT DES LIAISONS SILICIUM-CHLORE OU DES GROUPEMENTS ENOXYLES DIFFERENTS

Nous étudierons l'action des halogénosilanes sur les dérivés C- et O-stanniques dont nous venons de voir la synthèse. Nous savons que les dérivés C-stanniques se comportent vis-à-vis des halogénosilanes de la même façon que les énoxyétains (29). Ainsi :

$$(C_4H_9)_3Sn\overset{|}{C}-\underset{|}{C}=O + R_3SiX \longrightarrow -\underset{|}{C}=\overset{|}{C}OSiR_3 + (C_4H_9)_3SnX$$

La scission de la liaison étain-oxygène (ou étain-carbone) par les halogénosilanes est exothermique. Il est nécessaire de modérer la réaction en introduisant lentement le dérivé silicié, le milieu réactionnel devant souvent être refroidi. Il suffit de maintenir ensuite la température à 100° pendant quelques heures pour terminer la réaction. La distillation permet d'isoler l'énoxysilane attendu.

Cependant, dans des conditions opératoires différentes, c'est à-dire en modifiant les proportions de réactifs et en introduisant le dérivé stannique lentement, nous obtiendrons des halogénoénoxysilanes.

En faisant réagir à nouveau ces dérivés, nous préparerons des polyénoxysilanes contenant des groupements énoxylés différents.

I- MONOHALOGENOSILANES

L'équation générale s'écrit :

$$-\underset{|}{C}=\underset{|}{C}OSn(C_4H_9)_3 + R_3SiCl \longrightarrow -\underset{|}{C}=\underset{|}{C}OSiR_3 + (C_4H_9)_3SnCl$$

Nous avons rassemblé dans les tableaux VIII et IX nos résultats expérimentaux. Les caractéristiques des produits siliciés sont rapportées dans le tableau X.

Dans tous les cas, les spectres infrarouges et de résonance magnétique nucléaire sont en accord avec les structures proposées (22).

II- DIHALOGENOSILANES

A- SCISSION D'UN DERIVE O-STANNIQUE

Les essais ont été effectués avec le diméthyldichlorosilane (produit commercial purifié) et le (butène-1 oxy-1)tributylétain.

Selon les proportions respectives des réactifs, on peut s'attendre à l'obtention préférentielle du (butène-1 oxy-1)diméthylchlorosilane, ou du di(butène-1 oxy-1)diméthylsilane :

$$CH_3CH_2CH=CHOSn(C_4H_9)_3 \xrightarrow{(CH_3)_2SiCl_2} \begin{cases} CH_3CH_2CH=CHOSi(CH_3)_2Cl & (I) \\ (CH_3CH_2CH=CHO)_2Si(CH_3)_2 & (II) \end{cases}$$

Nous avons réalisé deux séries d'expériences dans le but d'isoler chacun de ces dérivés et d'étudier en détail leur structure.

1- Obtention

a- (butène-1 oxy-1)diméthylchlorosilane (I)

$CH_3CH_2CH=CHOSn(C_4H_9)_3$ (mélange cis+trans)	0,044 mole	16,6 g

$(CH_3)_2SiCl_2$	0,089 mole	11,5 g

Après douze heures de reflux, la distillation permet de séparer les fractions suivantes :

1- E_{760} = 69°	4 g	$(CH_3)_2SiCl_2$	en excès
2- E_{30} = 50-110°	6,1 g		
3- $F_{0,6}$ = 103°	15,1 g	$(C_4H_9)_3SnCl$	

L'étude de la fraction intermédiaire en chromatographie met en évidence la présence (figure 6) :

- d'une trace de diméthyldichlorosilane,
- de deux pics correspondant aux isomères cis et trans du (butène-1 oxy-1)diméthylchlorosilane,
- de trois pics que nous attribuons aux isomères cis-cis, cis-trans et trans-trans du di(butène-1 oxy-1)diméthylsilane.

Ces deux groupes de pics ont été séparés en chromatographie en phase gazeuse préparative. Les proportions sont de 55% pour le dérivé chloré et de 45% pour le dérivé diénoxylé. Le rendement de la scission est de 60%.

b- di(butène-1 oxy-1)diméthylsilane (II)

$CH_3CH_2CH=CHOSn(C_4H_9)_3$ (mélange cis+trans)	0,074 mole	26,9 g
$(CH_3)_2SiCl_2$	0,037 mole	4,8 g

Après réaction dans les mêmes conditions et distillation, la chromatographie préparative permet de recueillir deux fractions :

- 5% de dérivé chloré
- 95% de dérivé diénoxylé.

Le rendement de la scission est de 65%.

Dérivé stannique	Réactif silicié	Produit silicié	
$CH_3CH_2CH{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	$(CH_3)_3SiCl$	$CH_3CH_2CH{=}CHOSi(CH_3)_3$	(I)
$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	$(C_2H_5)_3SiCl$	$(CH_3)_2C{=}CHOSi(C_2H_5)_3$	(II)
$(CH_3)_2CHCH_2\underset{\displaystyle OSn(C_4H_9)_3}{\underset{\vert}{C}}{=}CHCH(CH_3)_2$	$(CH_3)_3SiCl$	$(CH_3)_2CHCH_2\underset{\displaystyle OSi(CH_3)_3}{\underset{\vert}{C}}{=}CHCH(CH_3)_2$	(III)
$(C_4H_9)_3SnCH_2\underset{\displaystyle O}{\underset{\Vert}{C}}CH_3$	$(CH_3)_3SiCl$	$CH_2{=}\underset{\displaystyle OSi(CH_3)_3}{\underset{\vert}{C}}CH_3$	(IV)

TABLEAU VIII

REACTIONS ENTRE DERIVES ORGANOSTANNIQUES ET MONOHALOGENOSILANES

	Produits de départ				Enoxysilane obtenu	
	Stannique		Chlorosilane			
	(g)	(mole)	(g)	(mole)	(g)	Rdt. %
(I)	18,3	0,050	11	0,101	5	69
(II)	20	0,050	16,6	0,110	10	80
(III)	7,5	0,017	3	0,027	2	60
(IV)	70	0,201	21,8	0,201	16,7	71

TABLEAU IX

Ce tableau donne des exemples de proportions de réactifs, utilisées au cours de nos essais.

	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	RM trouvé(calculé)	Analyse, trouvé(calculé)(%) C	H	Si
(I)	66/103	1,4081	0,7928	44,81(44,46)	58,39(58,33)	11,29(11,11)	19,21(19,44)
(II)*	101/ 54	1,4370	0,8367	58,24(58,35)	64,84(64,51)	11,79(11,83)	14,92(15,05)
(III)*	86/ 25	1,4220	0,8022	67,78(67,61)			13,15(13,08)
(IV)	94/760	1,3979	0,7894	39,73(39,83)	55,32(55,38)	10,76(10,76)	21,20(21,53)

TABLEAU X

CARACTERISTIQUES DES PRODUITS OBTENUS

* Ces dérivés ont été purifiés par chromatographie en phase gazeuse préparative.

SCISSION DU (BUTENE-1 OXY-1)TRIBUTYLETAIN PAR LE DIMETHYLDICHLOROSILANE

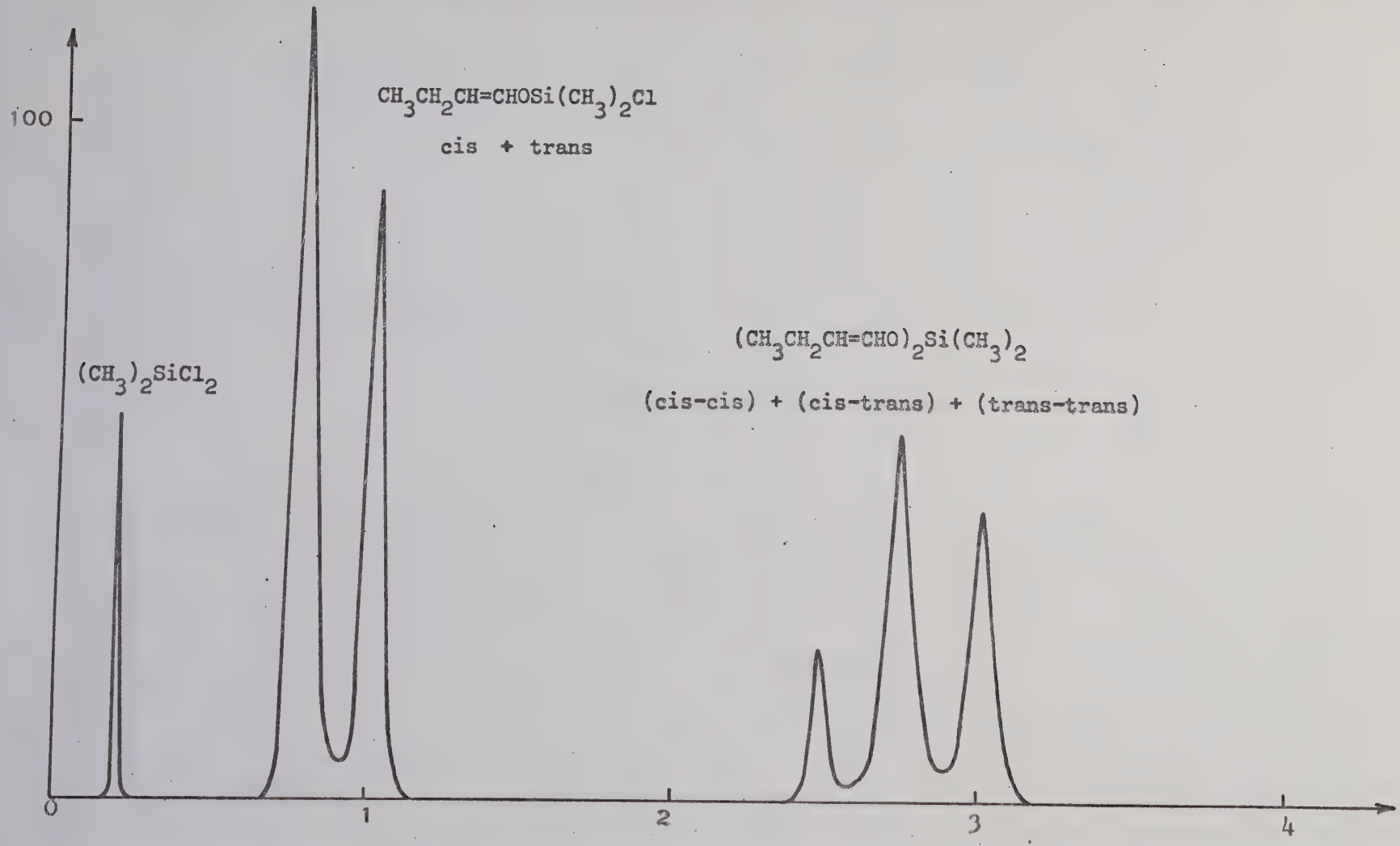
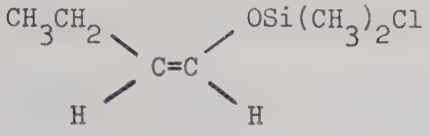


Figure 6- Analyse chromatographique de la fraction 2 (colonnes Firebrick-Apiezon L, T = 130° , p.He = 20 lbs.)

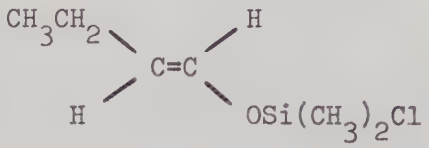
2- Structure

a- (butène-1 oxy-1)diméthylchlorosilane

La chromatographie analytique permet de vérifier sa pureté et indique 61% de forme cis et 39% de forme trans,



cis



trans

Les caractéristiques physiques sont :

E_{45}= 61-62° n_D^{20}= 1,4205 d_4^{20}= 0,9437

RM calculé pour $C_6H_{13}OSiCl$ 44,59
trouvé 44,15

Analyse	C%	H%	Si%	Cl%
calculé pour $C_6H_{13}OSiCl$	43,77	7,90	17,02	21,58
trouvé	43,91	7,92	16,90	21,67

Dans l'étude par spectrographie infrarouge :

- nous attribuons la bande à 3055 cm^{-1} à νC-H éthylénique ;
- la vibration située à 1661 cm^{-1} correspond à νC=C ;
- l'étude de la région 750 à 400 cm^{-1}, avec un prisme en KBr dans une cellule à faces en KBr, montre une bande à 479 cm^{-1}. La théorie prévoit que la bande νSiCl d'un dérivé monochlorosilicié doit se trouver entre les bandes ν_aSiCl et ν_sSiCl d'un dérivé dichlorosilicié. Ainsi, pour $(CH_3)_2SiCl_2$ nous portons ν_a à 530 cm^{-1} et ν_s à 465 cm^{-1}, en accord avec H.KRIEGSMANN (69). Le composé étudié comporte très certainement une liaison Si-Cl. Par hydrolyse, la bande à 479 cm^{-1} disparaît.

b- di(butène-1 oxy-1)diméthylsilane

Le test de BEILSTEIN est négatif.

Les caractéristiques physiques sont :

E_{43}= 100-102° n_D^{20}= 1,4295 d_4^{20}= 0,8710

Analyse	C %	H %	Si %
calculé pour $C_{10}H_{20}O_2Si$	60,00	10,00	14,00
trouvé	59,95	10,18	13,89

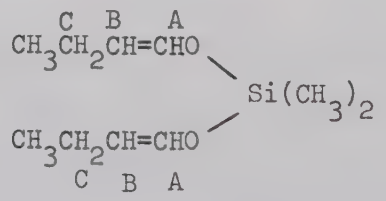
Signalons que les pourcentages relatifs des isomères varient très sensiblement d'une expérience à l'autre.

La chromatographie en phase gazeuse préparative permet la séparation des trois isomères géométriques : cis-cis, cis-trans, trans-trans (Mégachrom, t=105°) (figure 6).

L'attribution des structures a été réalisée spectrographiquement sur les fractions ainsi isolées.

En spectrographie infrarouge, l'identification des trois isomères est délicate ; en particulier, il n'est pas aisé d'attribuer les fréquences de vibration γC-H cis ou trans.

En résonance magnétique nucléaire, on observe (figure 7) :



Premier isomère élué

proton H_A : doublet centré à 6,01 p.p.m. (J_{AB}=6 c.p.s.) (signaux compliqués par le couplage secondaire J_{AC}=1 c.p.s. environ).

proton H_B : six raies centrées à 4,48 p.p.m. J_{BA}=6 c.p.s. et J_{BC}=7 c.p.s.

Troisième isomère élué

proton H_A : doublet centré à 6,20 p.p.m. J_{AB}=12 c.p.s. et J_{AC}=1 c.p.s.

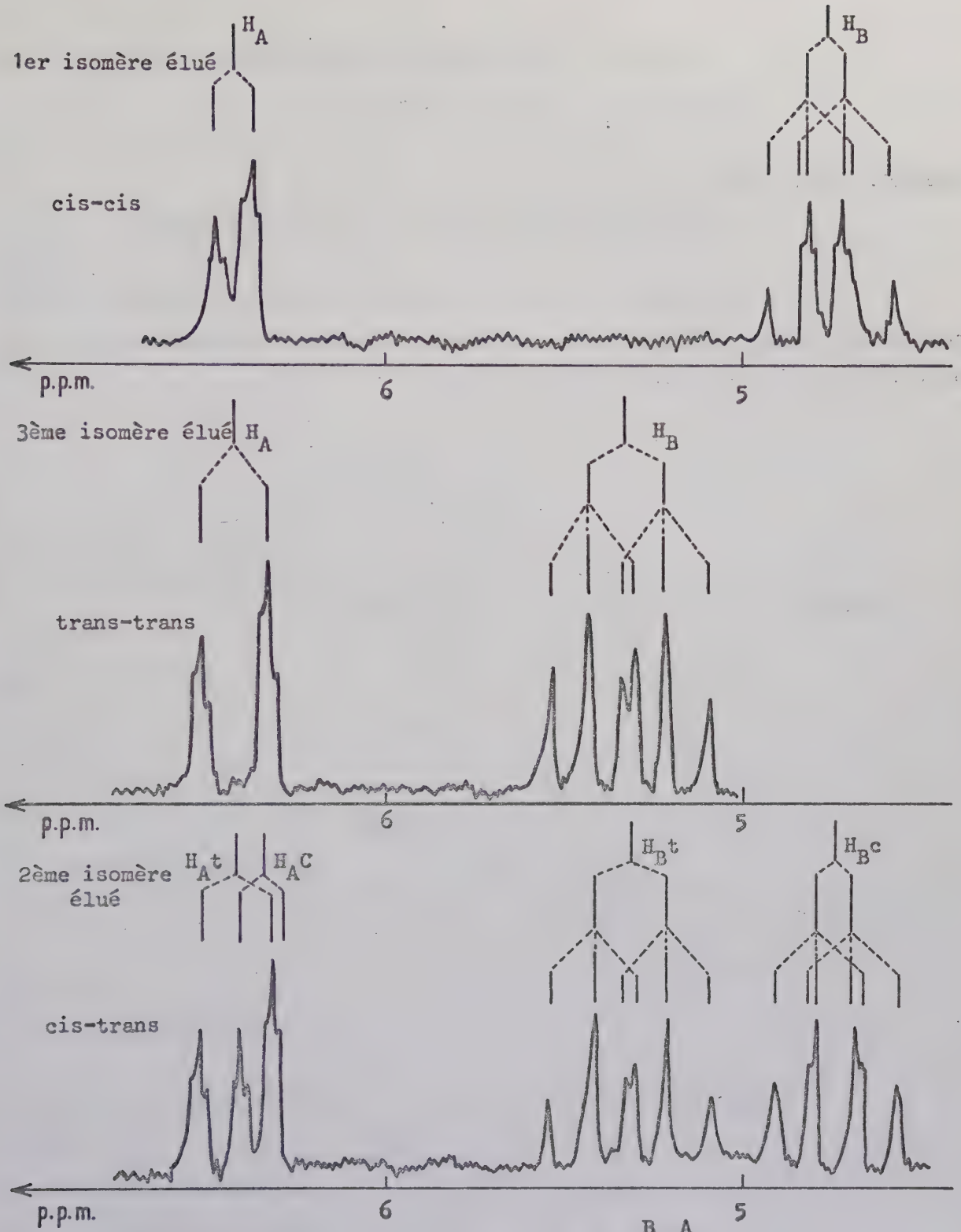
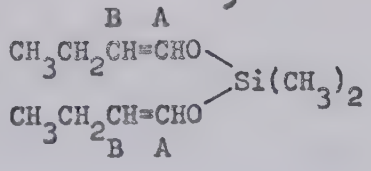


Figure 7- Spectres R.M.N. de



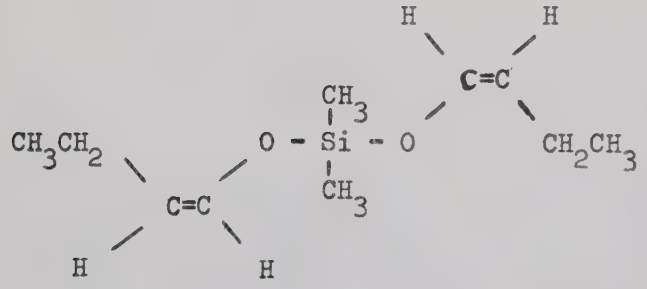
(région des protons éthyléniques)

proton H_B : six raies centrées à 5,05 p.p.m. J_{BA}=12 c.p.s. et J_{BC}=7 c.p.s.

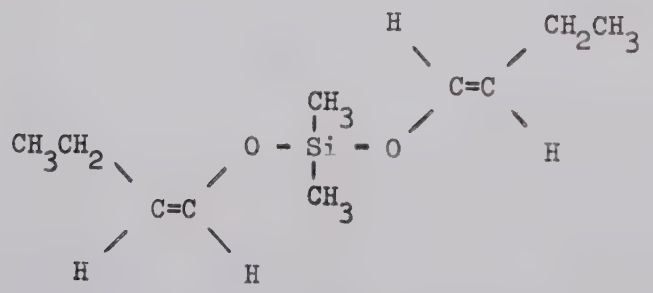
Deuxième isomère élué

On observe la superposition des motifs précédents.

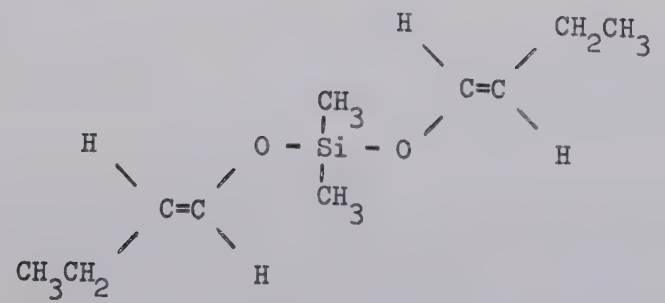
Au vu des fréquences et des constantes de couplages des protons éthyléniques H_A et H_B, il ne fait aucun doute que la chromatographie préparative a permis de séparer dans l'ordre :



l'isomère cis-cis



l'isomère cis-trans



l'isomère trans-trans

B- SCISSION D'UN DERIVE C-STANNIQUE

Il a déjà été signalé qu'un C-dérivé présente, vis-à-vis des halogénosilanes, la même réactivité que les énoxyétains isomères (29).

Ainsi, en opérant comme précédemment, le (propylone-2)tributylétain réagit sur le diméthyldichlorosilane pour conduire au di(méthylvinyloxy)diméthylsilane, avec un rendement de 74% (14,7g).

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,230 mole	80 g
$(CH_3)_2SiCl_2$	0,114 mole	14,6 g

L'énoxysilane présente les caractéristiques suivantes :

$E_{160} = 93°$ $\quad n_D^{20} = 1,4168$ $\quad d_4^{20} = 0,8763$

RM calculé pour $C_8H_{16}O_2Si$ 49,38
trouvé 49,34

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_8H_{16}O_2Si$	55,81	9,30	16,27
trouvé	55,91	9,35	15,88

L'équation s'écrit :

$$2(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + (CH_3)_2SiCl_2 \longrightarrow (CH_2{=}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}O)_2Si(CH_3)_2 + 2(C_4H_9)_3SnCl$$

III- TRIHALOGENOSILANES

Scission du (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain par le méthyltrichlorosilane

A- SYNTHESE DU DERIVE TRIENOXYLE

$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	0,099 mole	36 g
CH_3SiCl_3	0,033 mole	4,9 g

Après addition lente du méthyltrichlorosilane, le mélange est maintenu à 45° pendant une nuit. On obtient par distillation 15,6g d'un dérivé dont les caractéristiques physiques sont les suivantes :

E_{27}= 127° n_D^{20}= 1,4412 d_4^{20}= 0,9235

RM	calculé pour $C_{13}H_{24}OSi$	72,82
	trouvé	72,23

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{13}H_{24}OSi$	60,13	9,37	10,93
trouvé	59,89	9,27	10,84

Le rendement en tri(méthyl-2 propène-1 oxy-1)méthylsilane est de 61%.

Le spectre infrarouge présente notamment $\nu C=C$ à 1683 cm^{-1} et $\nu_a SiOC$ à 1153 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, le proton éthylénique donne un signal à 6,03 p.p.m.

B- SYNTHESE DU DERIVE MONOENOXYLE

Dans l'expérience précédente, nous avons opéré de façon à ce que les trois liaisons silicium-chlore du méthyltrichlorosilane interviennent lors de l'attaque du dérivé énoxystannique.

Par contre, en faisant tomber le dérivé stannique très lentement dans un large excès de réactif silicié maintenu à 0°, il est possible d'obtenir un dérivé énoxylé dichlorosilicié.

$(CH_3)_2C=CHOSn(C_4H_9)_3$	0,150 mole	54,5 g
CH_3SiCl_3	0,700 mole	108,5 g

Une première distillation permet de récupérer une importante quantité de méthyltrichlorosilane. Le mélange résiduel est fractionné :

1- E_{32} = 54-55° 16,2 g

2- E_{32} = 129° 1,7 g

3- $E_{0,6}$ = 102° 48 g $(C_4H_9)_3SnCl$

La seconde fraction est constituée par le triénoxysilane obtenu par réaction des trois liaisons silicium-chlore du silane. Il présente toutes les caractéristiques du dérivé isolé dans l'expérience précédente.

La fraction légère est identifiée au (méthyl-2 propène-1 oxy-1)méthyldichlorosilane (rendement 60%) : $(CH_3)_2C=CHOSiCH_3Cl_2$. Ses caractéristiques physiques sont :

n_D^{20} = 1,4284 d_4^{20} = 1,0803

RM	calculé pour $C_5H_{10}OSiCl_2$	43,72
	trouvé	43,98

Analyse	C%	H%	Si%	Cl%
calculé pour $C_5H_{10}OSiCl_2$	32,43	5,40	15,13	38,37
trouvé	32,62	5,31	15,10	38,31

Dans le spectre infrarouge, on note particulièrement νC=C à 1680 cm^{-1} et ν_aSiOC à 1149 cm^{-1}.

Avec un prisme et une cellule en KBr, on observe les vibrations des liaisons Si-Cl : ν_aSi-Cl à 555 cm^{-1} et ν_sSi-Cl à 449 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, le proton éthylénique donne un signal centré à 5,89 p.p.m. avec couplages secondaires (J_{H-CH_3}).

IV- TETRAHALOGENOSILANE

Nous avons tenté de préparer un dérivé tétraénoxysilicié à partir du tétrachlorure de silicium et du (méthyl-2 propène-1)tributylétain. Il n'a malheureusement pas été possible d'isoler le tétraénoxysilane avec un degré de pureté suffisant. Par contre, nous avons pu synthétiser un dérivé du même type à partir du (propylone-2)tributylétain.

Scission du (propylone-2)tributylétain par le tétrachlorure de silicium

$(C_4H_9)_3SnCH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}CH_3$	0,118 mole	41 g
$SiCl_4$	0,029 mole	5 g

La distillation donne :

1- E_{40} = 90 à 109°	18 g	
2- E_1 = 108°	38 g	$(C_4H_9)_3SnCl$

La fraction 1 a été étudiée par chromatographie en phase gazeuse. Elle renferme principalement le tétraénoxysilane attendu (rendement 55%). Ce dérivé a été purifié par chromatographie préparative (Autoprep., colonne SE 30%, T = 155°). Les caractéristiques du tétra(méthyl-vinyloxy)silane, $(CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}O)_4Si$, sont les suivantes :

E_{37}= 107° n_D^{20}= 1,4313 n_4^{20}= 0,9722

RM	calculé pour $C_{12}H_{20}O_4Si$	68,48
	trouvé	68,20

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{12}H_{20}O_4Si$	56,25	7,81	10,93
trouvé	55,88	7,83	10,89

Sur le spectre infrarouge, on observe νC-H vinylique à 3125 cm^{-1}, νC=C à 1639 cm^{-1} et ν_aSiOC à 1066 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, dans la région d'absorption des protons vinyliques, on note deux signaux à 4,04 et 3,82 p.p.m. Le groupe méthyle absorbe à 1,45 p.p.m.

$$4(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + SiCl_4 \longrightarrow (CH_2=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}O)_4Si + 4(C_4H_9)_3SnCl$$

Notons qu'à côté de ce produit s'est formé, en faible quantité, un dérivé plus léger isolé par chromatographie. Nous n'avons pas

cherché à préciser sa structure, mais son spectre infrarouge présente les absorptions caractéristiques d'un dérivé énoxylé. De plus, ce produit est halogéné. Il s'agit donc très vraisemblablement d'un dérivé de substitution incomplète du tétrachlorure de silicium.

V- HALOGENOENOXYSILANE

Nous avons utilisé le dérivé monoénoxydichlorosilicié isolé lors de la réaction du méthyltrichlorosilane avec le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain,

$(CH_3)_2C{=}CHOSiCH_3Cl_2$	0,048 mole	9 g
$CH_3CH_2CH{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	0,096 mole	35 g

Le mélange des réactifs produit un fort dégagement de chaleur. La distillation permet de récupérer :

1- E_{30} = 125-7°	9,4 g	
2- E_1 = 109°	32,8 g	$(C_4H_9)_3SnCl$

Les caractéristiques physiques du produit léger sont :

n_D^{20} = 1,4376 $\quad d_4^{20}$ = 0,9217

RM	calculé pour $C_{13}H_{24}O_3Si$	72,82
	trouvé	72,85

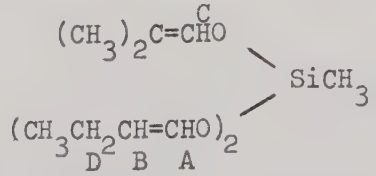
Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{13}H_{24}O_3Si$	60,93	9,37	10,93
trouvé	60,85	9,31	10,89

La chromatographie analytique montre la présence des trois isomères, (cis-cis, cis-trans, trans-trans), du di(butène-1 oxy-1)(méthyl-2 propène-1 oxy-1)méthylsilane (rendement 75%).

En infrarouge, on observe en particulier νC-H éthylénique

à 3048 cm^{-1}, deux bandes νC=C à 1689 et à 1663 cm^{-1} et ν_aSiOC à 1156 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, les absorptions des protons B donnent exactement le même motif que celui du spectre de $(CH_3CH_2CH{=}CHO)_2Si(CH_3)_2$, mélange cis-cis, cis-trans et trans-trans :



protons H_B trans : δ = 4,96 p.p.m. J_{BA}= 12 c.p.s. J_{BD}= 7 c.p.s.

protons H_B cis : δ = 4,40 p.p.m. J_{BA}= 6 c.p.s. J_{BD}= 7 c.p.s.

Dans la région de résonance du proton H_A, on relève des absorptions compliquées par les signaux dus à H_C et il n'est pas possible de pointer les fréquences avec précision. Cependant, l'intégration confirme la présence de trois protons (2 H_A et 1 H_C), alors qu'elle révèle deux protons H_B dans l'autre région d'absorption.

VI- CONCLUSION

Nous avons observé que les polyhalogénosilanes réagissent sur les dérivés C- et O-stanniques. Cette réaction constitue un mode de synthèse des polyénoxysilanes $R_{(4-n)}Si(OC{=}C\text{-})_n$.

Cependant, si les conditions expérimentales sont modifiées, des liaisons silicium-chlore peuvent ne pas réagir : nous avons ainsi isolé des énoxysilanes comportant un ou plusieurs atomes de chlore $R_{4-(m+n)}SiCl_m(OC{=}C<)_n$.

Ces dérivés sont susceptibles de réagir sur d'autres énoxystains conduisant à des énoxysilanes à groupes énoxylés différents.

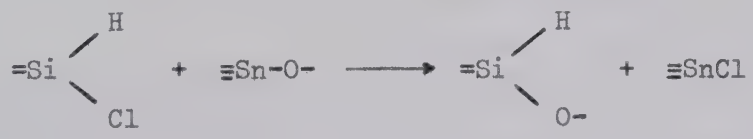
Toutes ces réactions se font avec d'excellents rendements.

CHAPITRE II

REACTIONS D'ECHANGE ENTRE LES DERIVES ALCOXYLES DE L'ETAIN ET LES HYDROGENOSILANES

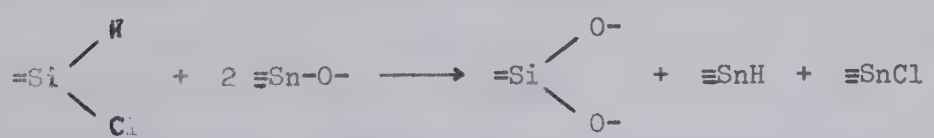
L'action des polyhalogénosilanes sur les dérivés alcoxystanniques permet d'obtenir facilement des polyalcoxysilanes, comportant éventuellement une ou plusieurs liaisons silicium-halogène, selon :

Nous avons pensé généraliser cette réaction aux hydrogénohalogénosilanes, afin d'obtenir des mono et polyénoxysilanes possédant une liaison silicium-hydrogène : $R_{(3-n)}SiH(OC=C<)_n$.



(I)

En fait, nous avons observé que pendant la réaction de rupture au niveau silicium-halogène, la liaison silicium-hydrogène intervient dans une réaction d'échange avec le chaînon étain-oxygène (22,67) :



Nous avons généralisé cette remarque et montré que les alcoxysilanes renfermant un groupement silicium-hydrogène sont susceptibles, même en l'absence de liaison silicium-chlore, de réagir sur un alcoxyétain pour conduire à un échange, suivant le schéma réactionnel :

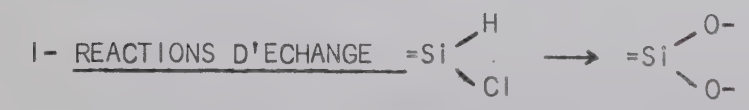
Nous avons enfin étendu cette observation à la synthèse d'énoxysilanes ou d'alcoxysilanes, à partir d'énoxyétains ou d'alcoxyétains et de triorganosilanes :

$$R_3SiH + R'_3SnOR'' \longrightarrow R'_3SnH + R_3SiOR''$$

L'action de l'oxyde de tributylétain sur un hydrogénosilane nous a permis d'obtenir un oxyde mixte stannique et silicié (68).

L'étude des conditions expérimentales de ces divers types de réactions démontre que l'échange Si-Cl/Sn-O est plus rapide que l'échange Si-H/Sn-O. Grâce à cette remarque, nous avons pu mettre au point une méthode de préparation de dérivés alcoxy ou énoxysiliciés comportant une liaison silicium-hydrogène (66) selon l'équation (I).

Une réaction analogue avait déjà été signalée entre des polymères contenant des liaisons silicium-hydrogène et des alcoxyétains ou des stannoxanes (70). Pendant nos travaux, deux mémoires sur cette question ont été publiés par des auteurs japonais (71,72).



Nous rapportons ici la réaction simultanée des liaisons silicium-chlore et silicium-hydrogène d'hydrogénohalogénosilanes avec des dérivés stanniques. Dans nos conditions expérimentales, (absence de solvant, quantités stoechiométriques de réactifs) la réaction est exothermique ; le silane est versé sur l'alcoxyétain et le mélange soumis à une agitation magnétique.

A- ACTION DU METHYLDICHLOROSILANE SUR LE (METHYL-2 PROPANE-1 OXY-1) TRIBUTYLETAIN

$(CH_3)_2CHCH_2OSn(C_4H_9)_3$	0,068 mole	25 g
CH_3SiHCl_2	0,022 mole	2,5 g

Après réaction, le mélange ne présente plus en infrarouge de bande νSi-H, mais il apparaît à 1814 cm^{-1} νSn-H, correspondant à la présence de l'hydrure de tributylétain.

La distillation fournit un alcoxysilane souillé par l'hydrure organostannique ; ce dernier est éliminé par action du tétrachlorure de carbone qui le transforme en chlorure de tributylétain (73).

L'alcoxysilane présente les caractéristiques suivantes :

E_{25}= 116° n_D^{20}= 1,4065 d_4^{20}= 0,8742

RM calculé pour $C_{13}H_{30}O_3Si$ 74,23
trouvé 73,86

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{13}H_{30}O_3Si$	59,54	11,45	10,68
trouvé	59,22	11,53	10,98

Le rendement en $\left[(CH_3)_2CHCH_2O\right]_3SiCH_3$ est de 53% (3 g).

$$3(CH_3)_2CHCH_2OSn(C_4H_9)_3+CH_3SiHCl_2 \longrightarrow \left[(CH_3)_2CHCH_2O\right]_3SiCH_3+2(C_4H_9)_3SnCl+(C_4H_9)_3Sn$$

B- SCISSION DU (METHYL-2 PROPENE-1 OXY-1)TRIBUTYLETAIN PAR LE METHYLDICHLOROSILANE

$(CH_3)_2C=CHOSn(C_4H_9)_3$	0,099 mole	36 g
CH_3SiHCl_2	0,033 mole	3,8 g

Outre l'hydrure de tributylétain et le chlorure de tributylétain (29 g), la réaction conduit au triénoxysilane attendu :

E_{24}= 126° n_D^{20}= 1,4434 d_4^{20}= 0,9331

RM	calculé pour $C_{13}H_{24}O_3Si$	72,82
	trouvé	72,79

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{13}H_{24}O_3Si$	60,93	9,37	10,93
trouvé	60,02	9,20	10,60

Le rendement est de 49% (3 g).

C- SCISSION DU (METHYL-2 PROPENE-1 OXY-1)TRIBUTYLETAIN PAR LE TRICHLOROSILANE

L'action du trichlorosilane sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain, dans les conditions précisées ci-dessus, conduit à un mélange possédant une bande νSn-H à 1814 cm^{-1} et ne présentant plus de bande νSi-H. Le spectre infrarouge montre, en outre, les absorptions correspondant aux groupements énoxylés.

La distillation n'a pas permis d'obtenir du tétraénoxysilane avec un degré de pureté suffisante, le chlorure de tributylétain ayant une température d'ébullition trop proche. Nous n'avons pu éliminer totalement ce chlorure par voie chimique, notamment par précipitation du complexe $(C_4H_9)_3SnCl, 2NH_3$ (74).

Cependant, on peut écrire que, non seulement la substitution des trois halogènes liés au silicium a eu lieu, mais encore que la liaison silicium-hydrogène a réagi avec la liaison étain-oxygène, selon le schéma :

$$HSiCl_3 + 4(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3 \longrightarrow 3(C_4H_9)_3SnCl + (C_4H_9)_3SnH + \left[(CH_3)_2C{=}CHO\right]_4Si$$

D-ACTION DU METHYLPHENYLCHLOROSILANE SUR L'ETHOXYTRIBUTYLETAIN

Dans cette expérience nous observons aussi l'attaque des deux liaisons Si-Cl et Si-H du silane par deux molécules d'alcoxyétain.

$(C_4H_9)_3SnOC_2H_5$	0,[illegible]9 mole	5[illegible] g
$CH_3(C_6H_5)SiHCl$	0,070 mole	10,9 g

Après réaction, dans les conditions précédemment définies, la distillation conduit à différentes fractions :

1- E_{29} = 117°	13 g		
2- $E_{0,2}$ = 64°	18,1 g	$(C_4H_9)_3SnH$	
3- $E_{0,2}$ = 85°	22 g	$(C_4H_9)_3SnCl$	
Résidus	4,2 g		

La fraction légère correspond au méthylphényldiéthoxysilane (rendement 94%) et présente comme caractéristiques :

$$n_D^{20} = 1,4701 \qquad d_4^{20} = 0,9612$$

RM	calculé pour $C_{11}H_{18}O_2Si$	61,00
	trouvé	60,96

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{11}H_{18}O_2Si$	62,85	8,57	13,33
trouvé	62,97	8,63	12,97

$$(C_4H_9)_3SnOC_2H_5 + CH_3(C_6H_5)SiHCl \longrightarrow CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2 + (C_4H_9)_3SnCl + (C_4H_9)_3SnH$$

E- ACTION DU METHYLPHENYLCHLOROSILANE SUR LE DIMETHOXYDIBUTYLETAIN

Dans nos conditions opératoires, les deux liaisons Sn-O du dialcoxyétain vont intervenir ; l'une, s'échangera avec Si-H, l'autre, avec Si-Cl.

$(C_4H_9)_2Sn(OCH_3)_2$	0,169 mole	50 g
$CH_3(C_6H_5)SiHCl$	0,169 mole	26,3 g

Outre l'échauffement du milieu réactionnel, on note un dégagement d'hydrogène en même temps qu'apparaît un abondant précipité d'étain métallique. Le spectre infrarouge du mélange ne révèle ni νSi-H ni νSn-H.

La distillation donne :

1- E_{33} = 101°	27g
2- $E_{0,7}$ = 98-102°	35g

Il reste dans le ballon un résidu indistillable et de l'étain métallique.

La fraction de tête est identifiée au méthylphényldiméthoxysilane (rendement 87%) :

$$n_D^{20} = 1,4801 \qquad d_4^{20} = 0,9918$$

RM	calculé pour $C_9H_{14}O_2Si$	51,74
	trouvé	52,13

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_9H_{14}O_2Si$	59,34	7,69	15,38
trouvé	59,35	7,70	15,17

La seconde fraction est un mélange de dichlorure de dibutylétain et de tétrabutylétain. Ce dernier est isolé après traitement par une solution de potasse, ce qui conduit à la précipitation d'un solide blanc $\left[(C_4H_9)_2SnO\right]_n$, éliminé par filtration. La présence de tétrabutylétain s'explique par la décomposition du stannane $(C_4H_9)_2SnHCl$ formé dans un premier stade :

$$(C_4H_9)_2SnHCl \xrightarrow{t^\circ} (C_4H_9)_2SnH_2 + (C_4H_9)_2SnCl_2 \qquad (75)$$

$$(C_4H_9)_2SnCl_2 \xrightarrow{KOH} \left[(C_4H_9)_2SnO\right]_n \qquad (76,77)$$

$$(C_4H_9)_2SnH_2 \xrightarrow{t^\circ} (C_4H_9)_4Sn + Sn + H_2 \qquad (78,79)$$

La décomposition du dihydrure de dibutylétain conduit également à des polymères, justifiant ainsi la présence d'un important résidu indistillable (80).

II- REACTIONS D'ECHANGE ≡Si-H ⟶ ≡Si-O-

Nous venons de voir que les composés contenant une liaison silicium-hydrogène sont susceptibles de réagir avec les dérivés stanniques possédant une liaison étain-oxygène.

Nous nous proposons d'étudier maintenant quelques exemples simples d'échange Si-H/Sn-O dans le cas des silanes du type R_3SiH et des alcoxyétains R'_3SnOR''. Nous observerons qu'ils ont bien lieu mais demandent des conditions expérimentales plus sévères que pour l'échange Si-Cl/Sn-O.

Nous étendrons enfin ces résultats au cas d'un oxyde de triorganoétain $R_3SnOSnR_3$.

A- ACTION DE L'ETHOXYTRIBUTYLETAIN SUR UN ALCOXYSILANE CONTENANT UN GROUPE SiH

$(C_4H_9)_3SnOC_2H_5$	0,054 mole	18 g
$CH_3(C_6H_5)SiH(OC_2H_5)$	0,054 mole	9 g

Dès le mélange des réactifs, on note un très léger dégagement de chaleur qui se poursuit quelques minutes. Les spectres infrarouges pris au cours de cette évolution montrent la disparition progressive de νSi-H et l'apparition de νSn-H.

La distillation donne deux fractions :

1- E_{29} = 118° 9,8 g

2- $E_{0,7}$ = 80° 15 g $(C_4H_9)_3SnH$

Le dérivé léger présente les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que celui obtenu précédemment, le méthylphényldiéthoxysilane (rendement 86%).

B- ACTION DES ENOXYETAINS SUR LES HYDROGENOSILANES

1- Action du triéthylsilane sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain

$(CH_3)_2C=CHOSn(C_4H_9)_3$	0,076 mole	27,7 g
$(C_2H_5)_3SiH$	0,076 mole	8,8 g

La réaction n'est pas exothermique et nécessite une température de 145° pendant 15 heures. La distillation permet d'isoler quatre fractions:

1-	$E_{181} = 64°$	5,9 g	$(C_2H_5)_3SiH$
2-	$E_{0,5} = 40°$	2,5 g	
3-	$E_1 = 80°$	8 g	
4-	Résidus	16,2 g	

La seconde fraction offre toutes les caractéristiques du dérivé précédemment obtenu par action du triéthylchlorosilane sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain : le (méthyl-2 propène-1 oxy-1)triéthylsilane (rendement 18%).

La troisième fraction, l'hydrure de tributylétain (rendement 36%), est souillée par des traces du dérivé énoxystannique de départ.

Les résidus sont constitués d'énoxyétain n'ayant pas réagi et d'oxyde de tributylétain (hydrolyse du produit de départ).

La différence entre les rendements en tributylstannane et en dérivé énoxylé vient certainement du fait que ce dernier a été partiellement dégradé dans les conditions de l'expérience.

2- <u>Action du triphénylsilane sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1) tributylétain</u>

$(CH_3)_2C=CHOSn(C_4H_9)_3$	0,037 mole	13,5 g
$(C_6H_5)_3SiH$	0,037 mole	9,7 g

Aucun dégagement de chaleur ne se produit lors du mélange. La température est maintenue à 140° pendant 18 heures.

Nous récupérons par distillation :

1-	$E_2 = 92°$	6,1 g	$(C_4H_9)_3SnH$
2-	$E_2 = 93$ à $141°$	4 g	
3-	Résidus solides	11,4 g	

L'énoxyétain n'ayant pas réagi se retrouve dans la seconde fraction, souillé par un peu d'hydrure de tributylétain et de triphénylsilane.

Une nouvelle distillation débarrasse la fraction de queue des traces de triphénylsilane. Par dissolution des cristaux dans l'heptane anhydre et recristallisation, on obtient une poudre blanche dont le point de fusion est 72°. Il s'agit du (méthyl-2 propène-1 oxy-1)triphénylsilane (rendement de l'ordre de 60%).

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_{22}H_{22}OSi$	78,71	7,09	9,03
trouvé	78,66	7,10	9,08

On note dans le spectre infrarouge $\nu C=C$ à 1655 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, le proton éthylénique absorbe à 6,14 p.p.m. (spectre enregistré en solution dans le tétrachlorure de carbone). L'intégration est en accord avec une structure énoxysiliciée.

C- ACTION DU TRIETHYLSILANE SUR L'OXYDE DE TRIBUTYLETAIN

$(C_4H_9)_6Sn_2O$	0,033 mole	19,6 g
$(C_2H_5)_3SiH$	0,066 mole	7,6 g

Le mélange est maintenu à 150° pendant 21 heures. A la distillation, on récupère :

1- E_{760} = 100-110°	3	g
2- $E_{0,2}$ = 65-100°	2,5	g
3- $E_{0,4}$ = 117°	8,1	g
4- $E_{0,3}$ = 155°	10,5	g
5- Résidus	2,5	g

La fraction légère correspond au triéthylsilane n'ayant pas réagi. Au fond du récepteur, on remarque la présence d'eau.

La fraction 2 est de l'hydrure de tributylétain légèrement souillé par l'oxyde mixte $(C_4H_9)_3SnOSi(C_2H_5)_3$. Ce dernier constitue la fraction 3. Ses caractéristiques sont les suivantes :

$$n_D^{20} = 1,4679 \qquad d_4^{20} = 1,0496$$

RM	calculé pour $C_{18}H_{42}OSnSi$	111,34
	trouvé	111,49

Analyse	C%	H%
calculé pour $C_{18}H_{42}OSnSi$	51,30	9,97
trouvé	51,74	10,02

Le rendement en oxyde mixte est de 58% par rapport à l'oxyde de tributylétain.

Le spectre infrarouge présente en particulier une vibration $\nu_{as}SiOSn$ à 980 cm^{-1}, en accord avec la valeur attendue (81 à 85).

Une confirmation de structure est apportée par l'action du chlorure d'acétyle. Après chauffage à 110° pendant 3 heures, on isole le chlorure de tributylétain et l'acétate de triéthylsilane avec d'excellents rendements.

La fraction 4 est identifiée à de l'hexabutyldiétain. Il provient d'une réaction entre l'oxyde de tributylétain et le tributylstannane, selon (86 à 91) :

$$(C_4H_9)_6Sn_2O + 2(C_4H_9)_3SnH \longrightarrow 2(C_4H_9)_6Sn_2 + H_2O$$

Cette réaction secondaire justifie la présence d'eau dans la fraction légère.

En conséquence, la réaction principale s'écrit :

$$(C_2H_5)_3SiH + (C_4H_9)_6Sn_2O \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOSi(C_2H_5)_3 + (C_4H_9)_3SnH$$

Il peut paraître surprenant que la réaction s'arrête au stade de l'oxyde mixte stannique et silicié. Néanmoins, tous les essais

réalisés dans les conditions décrites ci-dessus à partir d'oxydes mixtes et de triéthylsilane ou de tributylstannane, ont conduit à la récupération quantitative des réactifs. Cette observation a été récemment confirmée par des auteurs japonais (72).

III- REACTIONS D'ECHANGE $\equiv Si\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} \longrightarrow \equiv Si\begin{matrix}H\\O-\end{matrix}$

Nous avons montré que, par action de l'éthoxytributylétain sur le méthylphényléthoxysilane, on obtient un dialcoxysilane, le méthylphényldiéthoxysilane :

$$CH_3(C_6H_5)SiH(OC_2H_5) + (C_4H_9)_3SnOC_2H_5 \longrightarrow CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2 + (C_4H_9)_3SnH$$

Nous avons également remarqué que nous obtenons le même dialcoxysilane par réaction de l'éthoxytributylétain sur le méthylphénylchlorosilane :

$$CH_3(C_6H_5)SiHCl + 2(C_4H_9)_3SnOC_2H_5 \longrightarrow CH_3(C_6H_5)Si(OC_2H_5)_2 + (C_4H_9)_3SnCl + (C_4H_9)_3SnH$$

Nous avons alors tenté de faire réagir l'éthoxytributylétain sur le méthylphénylchlorosilane, de façon à obtenir un hydrogénosilane. Une telle réaction, faisant intervenir la liaison silicium-chlore sans rupture entre le silicium et l'hydrogène, nous permettrait de synthétiser les mono et polyhydrogénoalcoxysilanes.

Il est nécessaire, pour obtenir ce résultat, d'employer des quantités stoechiométriques de réactifs, une forte dilution et une température maintenue à 20° environ. Le dérivé stannique est versé lentement dans le silane dilué dans du pentane sec. L'agitation est entretenue par un barreau aimanté.

Après élimination du solvant, on recueille le dérivé attendu et le chlorure de tributylétain.

A- ACTION DE L'ETHOXYTRIBUTYLETAIN SUR LE METHYLPHENYLCHLOROSILANE

$(C_4H_9)_3SnOC_2H_5$	0,149 mole	50 g
$CH_3(C_6H_5)SiHCl$	0,149 mole	23 g
Pentane anhydre		350 cc

On recueille par distillation :

1- E_{29} = 88° 18 g

2- $E_{0,6}$ = 102° 44 g $(C_4H_9)_3SnCl$

Les constantes physiques du méthylphényléthoxysilane (rendement 72%) sont :

n_D^{20} = 1,4831 d_4^{20} = 0,9251

RM calculé pour $C_9H_{14}OSi$ 51,12

trouvé 51,25

Analyse	C%	H%	Si%
calculé pour $C_9H_{14}OSi$	65,06	8,43	16,86
trouvé	65,16	8,52	16,59

Les spectres infrarouge et de résonance magnétique nucléaire confirment la structure attendue, en particulier la présence de la liaison silicium-hydrogène. La réaction s'écrit :

$$CH_3(C_6H_5)SiHCl + (C_4H_9)_3SnOC_2H_5 \longrightarrow CH_3(C_6H_5)SiH(OC_2H_5) + (C_4H_9)_3SnCl$$

B- SYNTHESES DE POLYHYDROGENOALCOXY ET ENOXYSILANES

La mise au point de ces conditions expérimentales nous a permis de réaliser la synthèse d'une série de dérivés contenant une liaison silicium-hydrogène. Ils sont rassemblés dans le tableau XI.

Les quantités de réactifs et les rendements sont reportés dans le tableau XII et les caractéristiques physiques dans le tableau XIII. Sur les spectres IR et RMN on observe en particulier la vibration νSi-H et les signaux correspondant au proton H-Si(22). La figure 8 donne le spectre RMN du dérivé (II) pris comme exemple.

Dérivé stannique	Chlorosilane	Dérivé obtenu	
$(CH_3)_2CHCH{=}CCH_3$ $OSn(C_4H_9)_3$	$[(CH_3)_2CH]_2SiHCl$	$(CH_3)_2CHCH{=}CCH_3$ $OSiH[CH(CH_3)_2]_2$	(I)
$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	$(CH_3)_2SiHCl$	$(CH_3)_2C{=}CHOSiH(CH_3)_2$	(II)
$(CH_3)_2CHCH_2OSn(C_4H_9)_3$	$(CH_3)_2SiHCl$	$(CH_3)_2CHCH_2OSiH(CH_3)_2$	(III)
$CH_3CH_2CH{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	CH_3SiHCl_2	$(CH_3CH_2CH{=}CHO)_2SiHCH_3$	(IV)
$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	CH_3SiHCl_2	$[(CH_3)_2C{=}CHO]_2SiHCH_3$	(V)
$(CH_3)_2CHCH_2OSn(C_4H_9)_3$	CH_3SiHCl_2	$[(CH_3)_2CHCH_2O]_2SiHCH_3$	(VI)
$(CH_3)_2C{=}CHOSn(C_4H_9)_3$	$HSiCl_3$	$[(CH_3)_2C{=}CHO]_3SiH$	(VII)
$(CH_3)_2CHCH_2OSn(C_4H_9)_3$	$HSiCl_3$	$[(CH_3)_2CHCH_2O]_3SiH$	(VIII)
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	$(CH_3)_2SiHCl$	$CH_2{=}C(CH_3)OSiH(CH_3)_2$	(IX)
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	CH_3SiHCl_2	$(CH_2{=}C(CH_3)O)_2SiHCH_3$	(X)
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	$HSiCl_3$	$(CH_2{=}C(CH_3)O)_3SiH$	(XI)

TABLEAU XI

REACTIONS ENTRE DERIVES STANNIQUES ET HALOGENOHYDROGENOSILANES

Dérivé stannique (g)	(mole)	Chlorosilane (g)	(mole)	Dérivé obtenu (g)	(%)	
9	0,023	3,5	0,023	2	45	(I)
29	0,080	15,2	0,080	7	67	(II)
50	0,137	13	0,137	12,6	70	(III)
23,5	0,065	3,6	0,031	4,1	70	(IV)
46	0,127	7,3	0,063	7,1	60	(V)
50	0,137	8	0,069	9,1	69	(VI)
30	0,083	2,9	0,027	3	46	(VII)
25	0,068	2,4	0,023	3,1	54	(VIII)
60	0,172	16,3	0,172	20	75	(IX)
73	0,210	11,5	0,105	13	82	(X)
55	0,158	5,6	0,052	2,7	49	(XI)

TABLEAU XII

Ce tableau donne des exemples de proportions de réactifs, utilisées au cours de nos essais.

	Eb. (°c/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	RM trouvé(calculé)	Analyse, trouvé(calculé)(%) C	H	Si
(I)	100/ 24	1,4350	0,8262	67,87(67,59)	67,52(67,29)	11,96(12,15)	12,89(13,08)
(II)	107/768	1,4084	0,8129	39,48(39,28)	55,31(55,38)	10,71(10,77)	21,39(21,54)
(III)	99/760	1,3850	0,7621	40,59(40,56)	54,54(54,54)	12,03(12,12)	21,50(21,21)
(IV)	87/ 40	1,4258	0,8734	54,54(54,27)	57,62(58,06	9,68(9,67)	14,96(15,05)
(V)	88/ 50	1,4292	0,8745	54,85(54,27)	57,69(58,06)	9,50(9,60)	14,83(15,05)
(VI)	85/ 50	1,3981	0,8279	55,40(55,21)	57,12(56,84)	11,33(11,57)	14,48(14,73)
(VII)	70/0,8				59,38(59,50)	8,98(9,09)	11,39(11,57)
(VIII)	72/0,8				58,20(58,06)	11,37(11,29)	10,94(11,29)
(IX)	78/766	1,3951	0,7898	35,23(35,46)	52,08(51,72)	10,29(10,34)	23,83(24,13)
(X)	101/ 32	1,4132	0,8743	45,07(45,01)	52,73(53,16)	8,90(8,86)	17,96(17,72)
(XI)	68/ 35	1,4218	0,9358	54,33(54,56)	53,49(54,00)	8,16(8,00)	13,74(14,00)

TABLEAU XIII

CARACTERISTIQUES PHYSIQUES DES DERIVES OBTENUS

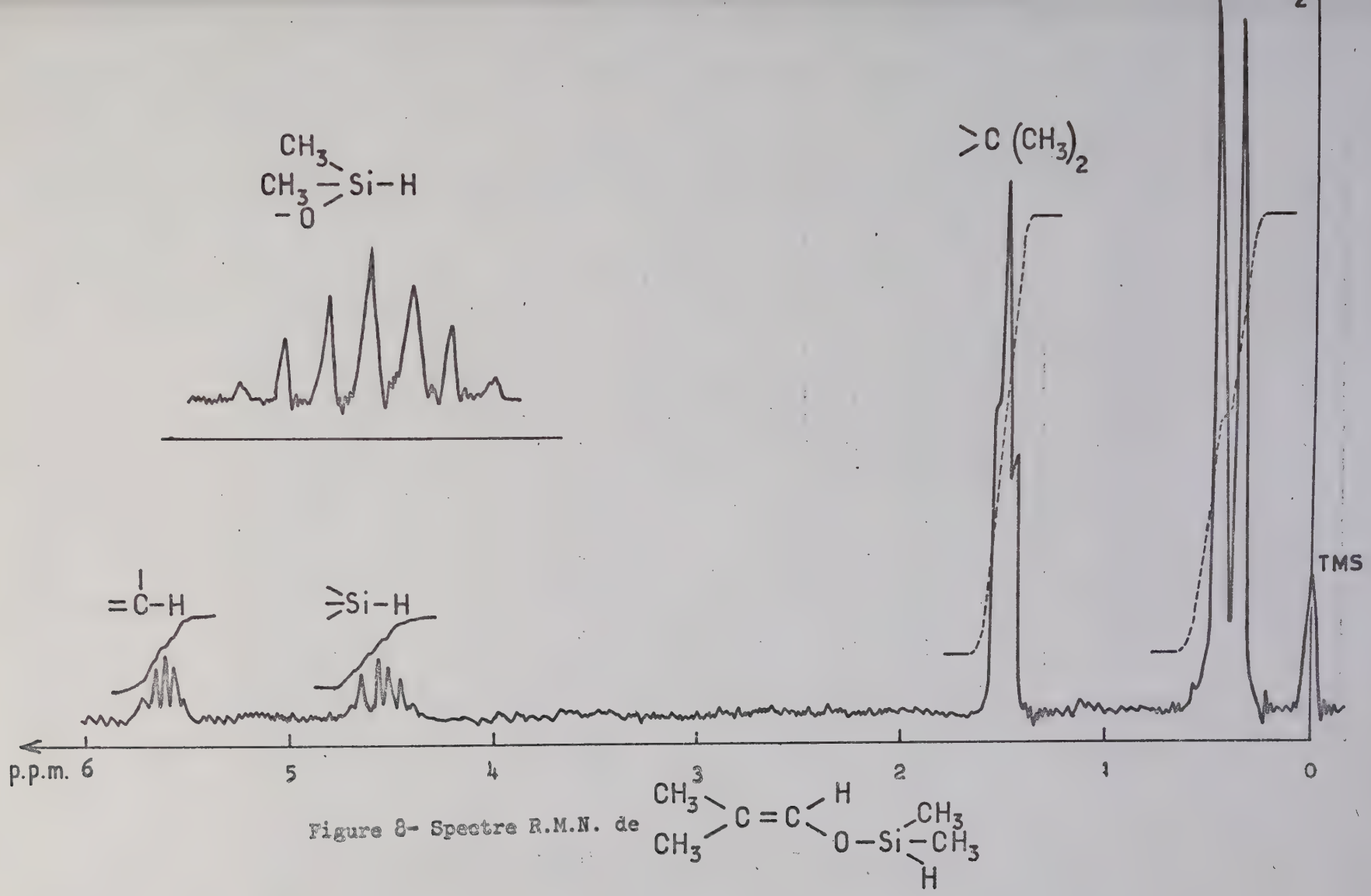


Figure 8- Spectre R.M.N. de

CHAPITRE III

REACTIONS DES ALCOXYTRIORGANOETAINS AVEC DES COMPOSES COMPORTANT DES LIAISONS METAL-OXYGENE

Nous avons étudié la réaction de dérivés alcoxystanniques avec d'autres dérivés alcoxylés organométalliques (alcoxysilanes, alcoxygermanes) afin de mettre en évidence une réaction d'échange selon :

$$R_3SnOR' + R''_3MOR''' \rightleftharpoons R_3SnOR''' + R''_3MOR'$$

M = Si ou Ge

Pour déplacer un éventuel équilibre, il est nécessaire de choisir des groupements R' et R'' tels qu'il soit possible d'éliminer par distillation l'alcoxysilane (ou germane) formé, R''_3MOR'.

Dans ces conditions, les réactions ont effectivement lieu avec de très bons rendements. En pratique, nous avons utilisé le méthoxytributylétain et des dérivés triméthylsiliciés (ou germaniés), employés en très léger excès :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (CH_3)_3MOR''' \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOR''' + (CH_3)_3MOCH_3$$

Lorsqu'on opère sans solvant, le dérivé léger est distillé en continu. Cependant, l'utilisation d'un solvant polaire favorise la réaction. Le diméthylformamide donne ainsi d'excellents résultats et permet de réduire le temps de chauffage. Dans ce cas, on n'effectue la distillation du produit léger qu'en fin d'opération.

I- ECHANGE SnOC/SiOC

Les dérivés triméthylsiliciés utilisés sont le n-butoxytriméthylsilane, le cyclohexoxytriméthylsilane et le phénoxytriméthylsilane. Les trois équations réactionnelles et les rendements correspondants sont représentés ci-dessous :

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (CH_3)_3SiOC_4H_9 \xrightarrow[40\ h]{145^\circ} (C_4H_9)_3SnOC_4H_9 + (CH_3)_3SiOCH_3$$
$$83\ \% \qquad 77\ \%$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (CH_3)_3SiOC_6H_{11} \xrightarrow[48\ h]{170^\circ} (C_4H_9)_3SnOC_6H_{11} + (CH_3)_3SiOCH_3$$
$$76\ \% \qquad 72\ \%$$

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (CH_3)_3SiOC_6H_5 \xrightarrow[14\ h]{180^\circ} (C_4H_9)_3SnOC_6H_5 + (CH_3)_3SiOCH_3$$
$$85\ \% \qquad 92\ \%$$

Les quantités de réactifs utilisées, ainsi que les caractéristiques des différents produits obtenus, sont rassemblées dans les tableaux suivants :

	Alcoxysilane		$(C_4H_9)_3SnOCH_3$		Stannique obtenu	
	(g)	(mole)	(g)	(mole)	(g)	(%)
(I)	9,6	0,066	21	0,065	19,8	83
(II)	20	0,116	37,2	0,115	35,5	76
(III)	10,3	0,062	20	0,062	20,4	85

	Eb. (°C/mmHg)	n_D^{20}	d_4^{20}	RM trouvé	RM (calculé)	Sn % trouvé	Sn % (calculé)
(I)	130-1/2	1,4678	1,077	93,65	93,46	32,64	32,72
(II)	117/0,2	1,4832	1,105	100,50	100,59	30,71	30,59
(III)	138/0,6	1,5169	1,166	99,35	99,18	31,25	31,16

II- ECHANGE SnOC/GeOC

Il nous a semblé intéressant d'étendre cet échange au cas de dérivés alcoxygermaniés. Nous avons étudié la réaction du méthoxy ributylétain avec le cyclohexoxytriméthylgermane.

$C_6H_{11}OGe(CH_3)_3$	0,012 mole	2,7 G
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,012 mole	3,9 g

Le mélange est porté à 190°, pendant 5 heures.

Le méthoxytriméthylgermane est recueilli dans le piège (1,4 rendement 77 %):

$E_{760} = 88°$ $\quad n_D^{20} = 1,4020$ $\quad d_4^{20} = 1,081$

La distillation donne 4 g d'un produit qui présente toutes les caractéristiques du cyclohexoxytributylétain (rendement 86 %).

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + C_6H_{11}OGe(CH_3)_3 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOC_6H_5 + (CH_3)_3GeOCH_3$$

Ce résultat montre que la réaction SnOC/SiOC peut être étendue au cas plus général d'un échange SnOC/MOC.

III- APPLICATION A LA SYNTHESE DE DERIVES ENOXYMETALLIQUES

La réaction d'échange SiOC/SnOC que nous venons de décrire peut être appliquée aux dérivés énoxylés, c'est-à-dire à l'échange $\equiv SiOC-C-/\equiv SnOC=C-$. Nous avons pu obtenir de cette façon quelques dérivés énoxy métalliques.

A- OBTENTION DE DERIVES ENOXYSTANNIQUES A PARTIR DES ENOXYSILANES HOMOLOGUES

Cette réaction constitue un nouveau mode d'obtention de dérivés énoxystanniques à partir d'énoxysilanes.

Par exemple, l'(hept ne-1 oxy-1)triméthylsilane réagit sur le méthoxytributylétain :

$CH_3(CH_2)_4CH=CHOSi(CH_3)_3$	0,030 mole	5,7 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,029 mole	9,5 g

Après 4 heures à 180°, trois grammes de méthoxytriméthylsilane sont récupérés dans le piège (rendement 93 %).

Par distillation, on obtient un dérivé à structure énoxystannique (à l'exclusion de l'aldéhyde α-stannique isomère), l'(heptène-1 oxy-1) tributylétain, avec un rendement de 86 % (10,8 g). Les caractéristiques physiques et physicochimiques de ce dérivé sont analogues à celles données dans la première partie de notre exposé (cf. réaction du méthoxytributylétain sur l'acétate d'énol de l'aldéhyde heptylique)

$$(C_4H_9)_3SnOCH_3 + (CH_3)_3SiOCH=CH(CH_2)_4CH_3 \longrightarrow (C_4H_9)_3SnOCH=CH(CH_2)_4CH_3 + (CH_3)_3SiOCH_3$$

B- ORIENTATION DE LA REACTION D'ECHANGE

L'essai précédent démontre la possibilité d'obtention de dérivésénoxystanniques à partir d'énoxysilanes. Cependant, puisque la réaction d'échange a lieu avec de très bons rendements si l'on élimine le produit le plus léger de l'équilibre, il semble possible d'orienter la réaction en sens inverse (obtention d'énoxysilanes à partir d'énoxyétains), à condition de choisir des substituants tels que l'énoxysilane soit le composant le plus léger du système.

1- $\equiv SiOC=C- \longrightarrow \equiv SnOC=C-$

$(CH_3)_2C=CHOSi(CH_3)_3$	0,041 mole	6 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,040 mole	13 g

La réaction se déroule en présence de diméthylformamide, la température étant de 150° pendant 18 heures. A la fin du temps de chauffage, la distillation donne, outre l'élimination du solvant, le méthoxytriméthylsilane (2,9 g ; rendement 67 %), et le (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain (10,9 g ; rendement 70 %).

2- $\equiv SnOC=C- \longrightarrow \equiv SiOC=C-$

$(CH_3)_2C=CHOSn(C_4H_9)_3$	0,110 mole	40 g

$(CH_3)_3SiOC_6H_5$	0,108 mole	18 g

En faisant réagir ce mélange en milieu hexaméthylphosphotriamide (HMPT) à 120° pendant 15 heures, on obtient par distillation :

1- $E_{118} = 64\text{-}65°$

2- $E_1 = 150°$

La fraction 2 est identifiée au phénoxytributylétain précédemment décrit (35 g ; rendement 82 %).

La fraction légère présente les caractéristiques physiques et spectrales du (méthyl-2 propène-1 oxy-1)triméthylsilane, produit de départ dans l'expérience précédente :

$n_D^{20} = 1,4092$ $d_4^{20} = 0,7940$

RM calculé pour $C_7H_{16}OSi$ 44,46

trouvé 44,85

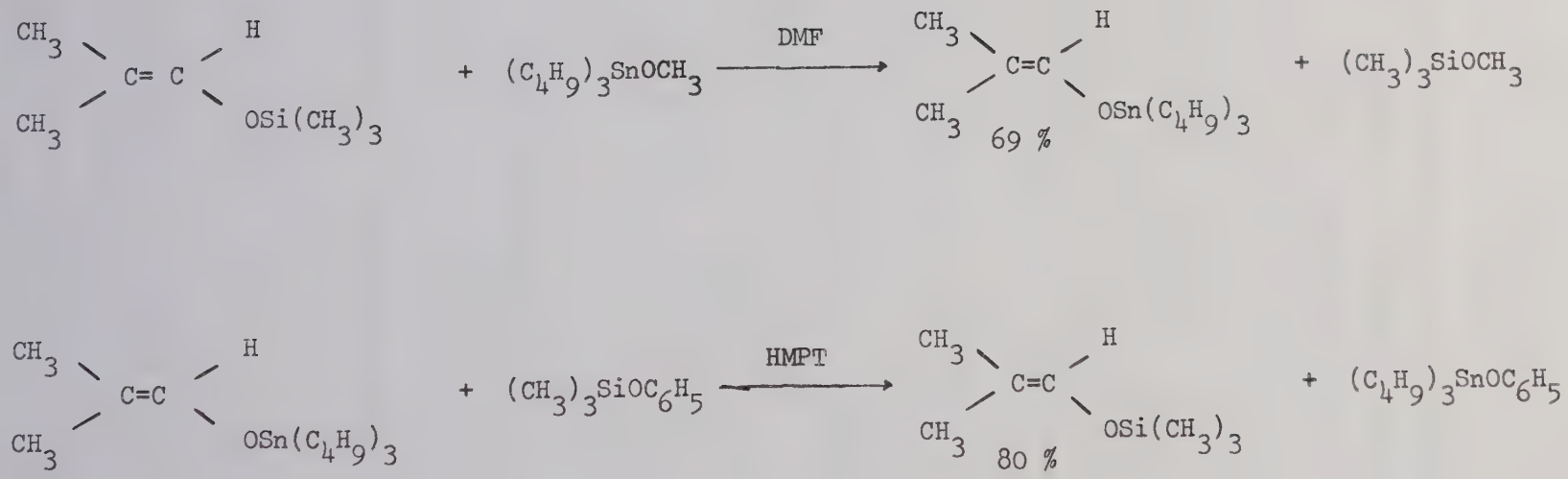
Analyse :	C %	H %	Si %
calculé pour $C_7H_{16}OSi$	58,33	11,11	19,44
trouvé	58,22	11,10	19,11

Le rendement est de 80 % (12,8 g).

Ces deux réactions ont été rassemblées dans le schéma I.

Remarque :

Un changement de solvant est nécessaire pour des raisons de purification du dérivé organométallique obtenu. En effet, dans la première expérience, il est indispensable d'utiliser un solvant de bas point d'ébullition pour récupérer aisément l'énoxyétain peu volatil. Par contre, si l'on désire recueillir par distillation l'énoxysilane volatil, il est préférable d'employer un solvant de haute température d'ébullition.


CH3
C= C
H
CH3
OSi(CH3)3
+ (C4H9)3SnOCH3
DMF
CH3
C=C
H
CH3
69 %
OSn(C4H9)3
+ (CH3)3SiOCH3
CH3
C=C
H
CH3
OSn(C4H9)3
+ (CH3)3SiOC6H5
HMPT
CH3
C=C
H
CH3
80 %
OSi(CH3)3
+ (C4H9)3SnOC6H5

SCHEMA I

En résumé de cette seconde partie de notre exposé, l'action de polyhalogénosilanes sur des dérivés énoxystanniques permet d'obtenir facilement des mono ou des polyénoxysilanes, comportant évertuellement une ou plusieurs liaisons silicium-halogène. Les halogénoénoxysilanes sont susceptibles de réagir à nouveau sur un énoxyétain.

Avec les hydrogénohalogénosilanes, les alcoxyétains provoquent la rupture de la liaison silicium-halogène, et l'échange de la liaison silicium-hydrogène avec le chaînon étain-oxygène. Les alcoxysilanes possédant un groupe silicium-hydrogène et les triorganosilanes donnent cette réaction d'échange qui conduit à de nouveaux alcoxysilanes et à un hydrure d'étain. Un hydrogénosilane peut aussi réagir avec un oxyde stannique.

Nous avons mis au point les conditions expérimentales pour lesquelles les hydrogénohalogénosilanes subissent une rupture de la liaison silicium-chlore, sans intervention du groupe silicium-hydrogène. Une série de dérivés polyalcoxylés ou énoxylés comportant une liaison silicium-hydrogène a pu être ainsi préparée.

Enfin, nous retiendrons qu'il est très facile de réaliser l'échange des fonctions alcoxyles ou énoxyles entre un alcoxytriorganoétain et des composés alcoxylés ou énoxylés d'un élément de la colonne IV B (92).

T R O I S I E M E P A R T I E

REACTIONS D'ECHANGE A PARTIR DE COMPOSES FONCTIONNELS

α-METALLES

Nous envisagerons tout d'abord les réactions entre les composés comportant une liaison étain-oxygène et des dérivés fonctionnels α-métallés.

Dans un second chapitre, nous aborderons la réaction des cétones et des nitriles α-stanniques avec des cétones énolisables et d'autres composés à hydrogène mobile.

CHAPITRE I

ACTION DES COMPOSES SILICIES α-FONCTIONNELS SUR LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

Nous venons de décrire les réactions d'échange entre les alcoxytriorganoétains et les halogéno et hydrogénosilanes :

$$R_3SnOR' + R''_3Si\Sigma \longrightarrow R_3Sn\Sigma + R''_3SiOR'$$

Σ = X ou H

Nous avons également observé que d'autres composés organométalliques comportant des liaisons métal-oxygène réagissent sur les alcoxyétains :

$$R_3SnOR' + R''_3MOR''' \longrightarrow R_3SnOR''' + R''_3MOR'$$

M = Si ou Ge

On sait d'autre part, que les composés organométalliques α-fonctionnels présentent une réactivité très marquée de leur liaison métal-carbone fonctionnel (29, 55, 93, 94).

Cette particularité permettait d'envisager la possibilité d'échange avec les alcoxytriorganoétains, selon :

$$R_3SnOR' + R''_3Si\overset{|}{C}\Sigma \longrightarrow R_3Sn\overset{|}{C}\Sigma + R''_3SiOR'$$

Σ = CN, COOR'''

conduisant, à partir d'un dérivé silicié α-fonctionnel, à un dérivé stannique

α-fonctionnel.

Nous avons étudié l'action du méthoxytributylétain sur des nitriles et esters α-siliciés et montré que ces réactions sont effectivement possibles : les échanges ont lieu avec de bons rendements. Cependant, on n'observe pas de réaction par simple chauffage des réactifs ; l'utilisation d'un solvant polaire, facilitant la mise en liberté des nucléophiles, est nécessaire : nous avons employé le diméthylformamide (92).

I- CAS DE L'α-TRIMETHYLSILYLACETONITRILE

$(CH_3)_3SiCH_2C{\equiv}N$	0,026 mole	3 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,026 mole	8,3 g

Le mélange est porté à 170° pendant 14 heures en présence de diméthylformamide.

La réaction conduit au méthoxytriméthylsilane (2g, rendement 74 %) et au nitrile α-stannique, l'α-tributylstannylacétonitrile (5,5 g, rendement 78 %).

$E_{0,2}$ = 119° n_D^{20} = 1,4869 d_4^{20} = 1,151

RM calculé pour $C_{14}H_{29}NSn$ 82,79

trouvé 82,86

Analyse : Sn %

calculé pour $C_{14}H_{29}NSn$ 36,06

trouvé 36,60

Remarque :

Le triméthylsilylacétonitrile utilisé a été préparé par action du triméthylchlorosilane sur le tributylstannylacétonitrile. Ce dernier est obtenu par décarboxylation du cyanoacétate de tributylétain formé par action de l'acide cyanoacétique sur l'oxyde de tributylétain (95).

II- CAS DE L'α-TRIMETHYLSILYLACETATE D'ETHYLE

Les esters α-siliciés réagissent d'une manière analogue :

$$R_3SnOR' + R''_3SiCHCOOR''' \longrightarrow R_3SnCHCOOR''' + R''_3SiOR'$$

$(CH_3)_3SiCH_2COOC_2H_5$	0,075 mole	12 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,067 mole	22 g

Le mélange est porté à 170° pendant 14 heures ; il conduit, après distillation, au méthoxytriméthylsilane (5,7 g ; rendement 80 %) et l'α-tributylstannylacétate d'éthyle (20,8 g ; rendement 82 %) :

$E_{0,6} = 120°$ $\quad n_D^{20} = 1,4741$ $\quad d_4^{20} = 1,121$

RM calculé pour $C_{16}H_{34}O_2Sn$	93,97
trouvé	94,54

Analyse :	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{34}O_2Sn$	31,56
trouvé	31,16

Nous n'avons pas mis en évidence un éventuel isomère de structure O-stannique.

Remarque :

L'α-triméthylsilacétate d'éthyle utilisé a été obtenu par action du triméthylchlorosilane sur l'α-tributylstannylacétate d'éthyle, lui-même préparé par action du cétène sur l'éthoxytributylétain en milieu éthéré (96).

III- SEPARATION CHIMIQUE D'ISOMERES α ET β-STANNIQUES

L'échange SnO/SiCΣ que nous venons de décrire peut être utilisé en chimie organostannique pour le délicat problème de la séparation des nitriles α et β-stanniques, formés lors de l'action d'un hydrure organostannique sur un nitrile α-éthylénique. En effet, l'hydrostannation conduit généralement à un mélange de deux isomères :

$$-\overset{|}{C}=\overset{|}{C}-CN \xrightarrow{R_3SnH} R_3Sn-\overset{|}{C}-\overset{|}{C}H-CN + -\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}-CN \quad (SnR_3)$$

qui ne sont pas séparables, notamment par distillation.

Il a été montré au Laboratoire que, lors de l'action d'un chlorosilane sur un tel mélange, seul l'isomère α-stannique est transformé en dérivé silicié correspondant ; l'isomère β-stannique est donc récupéré quantitativement (60) :

$$-\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}-CN \quad (SnR_3) + R'_3SiCl \longrightarrow -\overset{|}{C}H-\overset{|}{C}-CN \quad (SiR'_3) + R_3SnCl$$

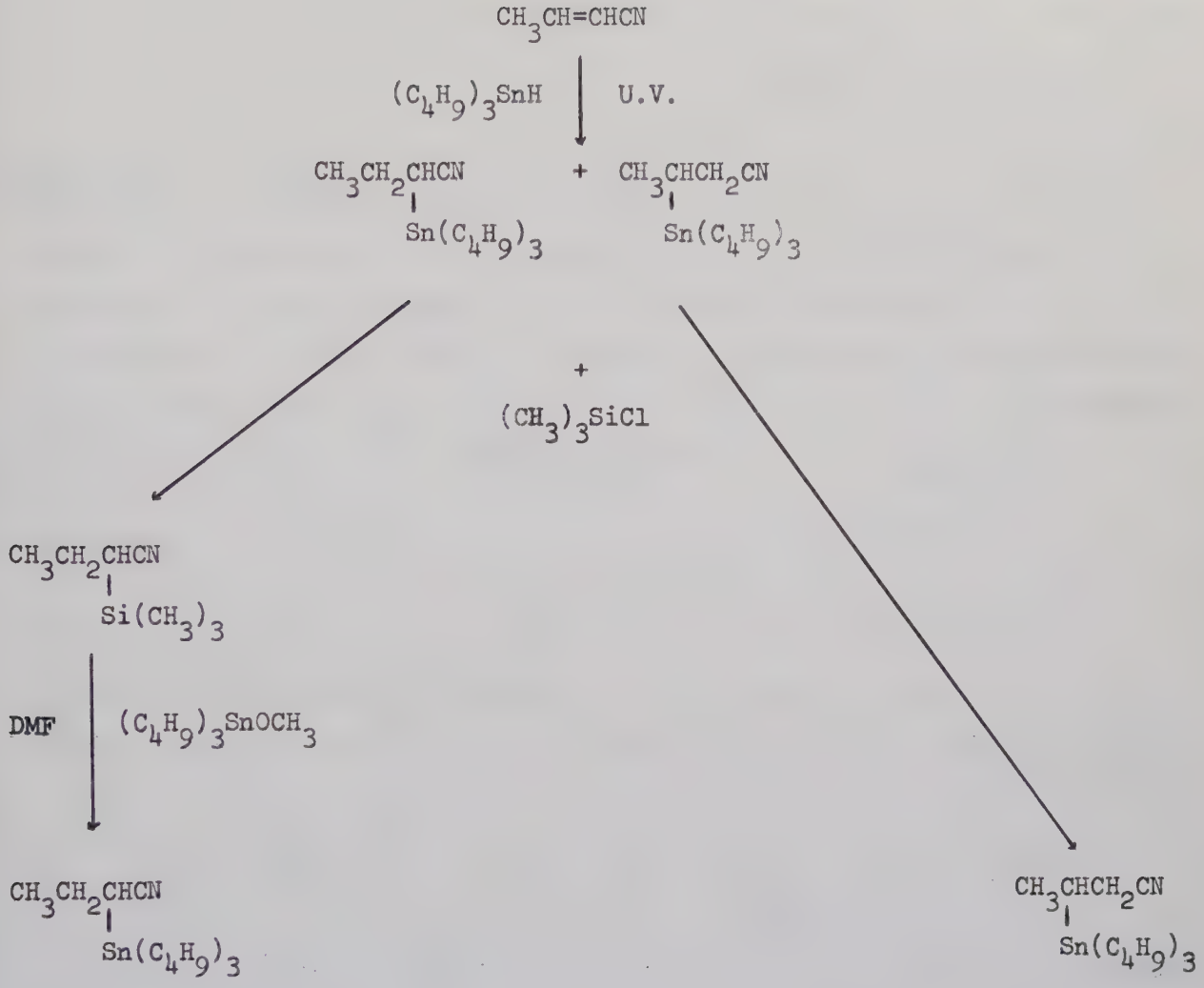
Dans ces conditions, le dérivé α-silicié est aisément isolé par distillation. Il suffit de le faire réagir sur un alcoxyétain pour obtenir avec un bon rendement le dérivé α-stannique de départ.

Ainsi, l'application de la méthode d'échange SnO/SiCΣ permet la séparation des deux isomères α et β-stanniques.

Pour illustrer cette possibilité, nous décrirons le cas particulier du mélange des isomères α et β-stanniques obtenus par addition de l'hydrure de tributylétain sur le crotononitrile, sous irradiation ultraviolette.

L'hydrostannation du crotononitrile (60) est représentée par l'équation suivante :

$$(C_4H_9)_3SnH + CH_3CH=CHCN \xrightarrow[U.V.]{18\ h} \underset{35\ \%}{CH_3CH_2\overset{|}{C}HCN\ (Sn(C_4H_9)_3)} + \underset{65\ \%}{CH_3\overset{|}{C}HCH_2CN\ (Sn(C_4H_9)_3)}$$


CH3CH=CHCN
(C4H9)3SnH
U.V.
CH3CH2CHCN
Sn(C4H9)3
+
CH3CHCH2CN
Sn(C4H9)3
+
(CH3)3SiCl
CH3CH2CHCN
Si(CH3)3
DMF
(C4H9)3SnOCH3
CH3CH2CHCN
Sn(C4H9)3
CH3CHCH2CN
Sn(C4H9)3

SCHEMA II

La réaction du mélange avec le triméthylchlorosilane (60) permet d'isoler par distillation les dérivés α-silicié et β-stannique :

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN} + CH_3\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCH_2CN} + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow[\text{reflux}]{4\ h}$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Si(CH_3)_3}{|}}{CHCN} + CH_3\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCH_2CN} + (C_4H_9)_3SnCl$$

Par réaction d'échange entre le dérivé silicié et le méthoxytributylétain, on peut remonter du nitrile α-silicié au nitrile α-stannique de départ,

$CH_3CH_2\underset{\underset{Si(CH_3)_3}{|}}{CHCN}$	0,031 mole	4,5 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g

Après 14 heures à 175° en milieu diméthylformamide, outre le méthoxytriméthylsilane (3 g ; rendement 96 %), on obtient l'α-tributylstannylbutyronitrile :

$E_{0,5} = 132°$ $\quad n_D^{20} = 1,4912$ $\quad d_4^{20} = 1,119$

Analyse :	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{33}NSn$	53,63	9,21	33,20
trouvé	53,46	9,23	32,86

Le rendement est de 81 % (8,9 g).

Le schéma II résume les réactions nécessaires à la séparation chimique des isomères α et β-stanniques du tributylstannylbutyronitrile.

En conclusion, nous retiendrons que la très grande réactivité de la liaison silicium-carbone des nitriles et des esters α-siliciés permet une réaction d'échange semblable à celle observée entre un alcoxytriorgano-étain et les composés alcoxylés et énoxylés du silicium ou du germanium (92).

Nous avons montré d'autre part, que la connaissance des différentes possibilités réactionnelles des liaisons en présence permettait l'isolement à l'état pur de composés isomères.

CHAPITRE II

NOUVELLES METHODES DE FORMATION DE LIAISONS C- OU O-STANNIQUES

Les dérivés fonctionnels α-stanniques sont bien connus pour la réactivité de leur liaison étain-carbone porteur de la fonction.

Récemment, il a été montré que de tels dérivés sont susceptibles de s'additionner quantitativement sur des carbonyles cétoniques ou aldéhydiques, le plus souvent à température ambiante, selon (97, 98) :

On sait d'autre part que les cétones α-stanniques sont susceptibles de réagir avec certains composés à hydrogène mobile, notamment l'acétoacétate d'éthyle (99, 113).

On pouvait donc, se demander si la synthèse de dérivés à liaisons C- ou O-stanniques n'était pas possible par l'intermédiaire de composés stanniques α-fonctionnels. Nous avons envisagé ce problème, dans des conditions expérimentales variées, à propos des réactions de cétones et nitriles possédant un hydrogène mobile avec une cétone ou un nitrile α-stannique.

I- ACTION D'UNE CETONE α-STANNIQUE SUR LES CETONES ORGANIQUES ENOLISABLES

Nous avons utilisé systématiquement le (propylone-2) tributylétain, dont la préparation est décrite dans la première partie. Les

cétones ont été soigneusement séchées par distillation azéotropique.

Les réactifs sont mélangés en proportions équimoléculaires et chauffés à 120° pendant 40 heures, sous pression réduite (400 mmHg environ). Dans ces conditions, on élimine en continu le dérivé léger formé (ici l'acétone).

A- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR LA CYCLOHEXANONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,118 mole	41 g
	0,118 mole	11,6 g

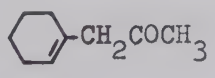
L'acétone (5,3 g) est recueillie dans un piège maintenu à 80° (rendement 73 %).

On soumet alors le mélange à un vide de 1/mmHg et on piège ainsi 3,5 g de cyclohexanone.

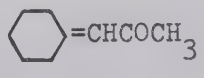
On distille :

1- E_1 = 40°	2 g
2- $E_{0,06}$ = 120°	25 g
3- queues	20 g

L'étude physicochimique et chromatographique de la fraction 1 révèle qu'il s agit d'une cétone β-éthylénique, la cyclohexénylacétone I accompagnée de son isomère conjugué II en proportion de 14 %.



I



II

Infrarouge :

νC=O, large massif à 1718 cm^{-1}

νC=C, large massif à 1618 cm^{-1}

Résonance magnétique nucléaire :

5,55 p.p.m : raie large due au proton éthylénique de structure I (1 H).

6,00 p.p.m : singulet dû au proton éthylénique de structure II (H).

3,00 p.p.m : singulet -CH_2C(=O)-, dû à la structure I (2 H).

Nous justifierons la présence de ces composés ultérieurement.

La fraction 2 est constituée d'un dérivé énoxystannique qui présente les mêmes caractéristiques que celles du dérivé obtenu par transalcoxylation de l'acétate de cyclohexényle-Δ_1 par le méthoxytributylétain. En particulier, seule la forme O-stannique est mise en évidence. Le rendement est de 55 % (25 g).

En queue de distillation, on note la présence de quantités importantes d'oxyde de tributylétain.

L'extrême sensibilité des cétone α-stanniques et des énoxyétains vis-à-vis de l'humidité et, dans certains cas, leur faible stabilité thermique, limitent les rendements en produits purs.

La réaction que nous observons entre le (propylone-2)tributylétain et la cyclohexanone peut donc s'écrire :

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$ + ⟶ CH_3COCH_3 +

Elle correspond à un échange et diffère donc de l'addition précédemment décrite (98).

B- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR L'ACETOPHENONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,141 mole	49 g
$C_6H_5COCH_3$	0,141 mole	17 g

Après traitement dans les conditions précitées, le piège contient 4,9 g d'acétone (rendement 60 %).

Par distillation, on récupère 3,8 g d'acétophénone.

On obtient ensuite 29 g d'un dérivé (rendement 50 %) qui présente les caractéristiques physiques et physicochimiques de celui obtenu par transalcoxylation de l'α-acétoxystyrène (mélange des formes O- et C-Sn en mêmes proportions).

La fraction lourde est identifiée à l'oxyde de tributylétain (23 g). Le résidu pèse 3 g.

L'équation réactionnelle s'écrit :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_6H_5C(OSn(C_4H_9)_3)=CH_2 + \text{C-dérivé}$$

C- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR LA DIISOBUTYLCETONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,072 mole	25 g
$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$	0,072 mole	10,2 g

Après réaction, l'acétone contenue dans le piège pèse 3,1 g (rendement 74 %).

Après élimination de 3 g de diisobutylcétone, on obtient un dérivé de structure O-stannique (cis et trans), avec un rendement de 40 % (12,5

$$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + (CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + (CH_3)_2CHCH=C(OSn(C_4H_9)_3)CH_2CH(CH_3)_2$$

II- ACTION DES NITRILES α-STANNIQUES SUR LES CETONES ORGANIQUES ENOLISABLES

Nous avons utilisé le tributylstannylacétonitrile et l'α-tributylstannylbutyronitrile. Le premier est préparé par décarboxylation du cyanoacétate de tributylétain, obtenu par action de l'acide cyanoacétique sur l'oxyde de tributylétain (95). L'hydrure de tributylétain réagit sur le nitrile crotonique pour conduire à l'α-tributylstannylbutyronitrile (60).

A- ACTION DU TRIBUTYLSTANNYLACETONITRILE SUR L'ACETOPHENONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2CN$	0,015 mole	5 g

$C_6H_5COCH_3$	0,015 mole	1,8 g

Le mélange est maintenu à 120° pendant 18 heures, sous vide réduit.

L'acétonitrile récupéré pèse 0,3 g (rendement 50 %).

On distille :

1- E_1 = 60°	0,8 g	$C_6H_5COCH_3$
2- $E_{0,7}$ = 138°		
3- queues	1,3 g	$(C_4H_9)_3SnCH_2CN$

L'étude de la fraction intermédiaire montre qu'elle contient du nitrile stannique n'ayant pas réagi (1,9 g) et un mélange des formes C- et O-stanniques correspondant à l'acétophénone. Le rendement est de 42 % (2,6 g).

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CN + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3CN + C_6H_5C(OSn(C_4H_9)_3)=CH_2 + C_6H_5COCH_2Sn(C_4H_9)_3$$

B- ACTION DE L'α-TRIBUTYLSTANNYLBUTYRONITRILE SUR L'ACETOPHENONE

$CH_3CH_2CH(Sn(C_4H_9)_3)CN$	0,025 mole	9 g
$C_6H_5COCH_3$	0,025 mole	3 g

Dans les mêmes conditions expérimentales, on récupère en tête de distillation, une fraction identifiée au butyronitrile (E_{30} = 30°, rendement 60 %, 1 g).

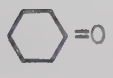
Après élimination d'acétophénone (0,9 g), on recueille un produit lourd présentant les caractéristiques spectrales du dérivé obtenu par transalcoxylation de l'α-acétoxystyrène par le méthoxytributylétain. Le rendement est de 50 % (5,1 g).

Le produit est souillé par du nitrile stannique n'ayant pas réagi (2 g).

Le résidu est de l'oxyde de tributylétain (3 g).

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CN + C_6H_5\underset{\underset{OSn(C_4H_9)_3}{|}}{C}=CH_2 + C_6H_5COCH_2Sn(C_4H_9)_3$$

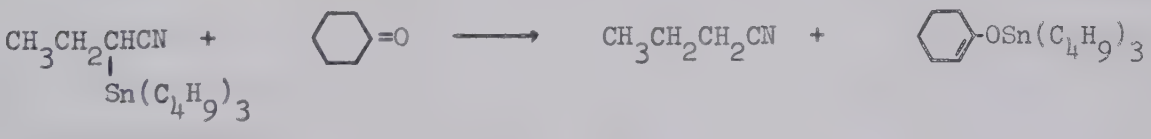
C- ACTION DE L'α-TRIBUTYLSTANNYLBUTYRONITRILE SUR LA CYCLOHEXANONE

$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN}$	0,088 mole	12 g
	0,088 mole	3,3 g

Après réaction dans les conditions habituelles, on récupère 0,2 g de butyronitrile dans le piège. Sous 30 mmHg on recueille une fraction (E_{30} = 40-60°) pesant 2 g et dont l'étude chromatographique révèle qu'elle est constituée de 0,8 g de nitrile butyrique et de 1,2 g de cyclohexanone. Le rendement en nitrile est de 45 % (1 g).

La fraction lourde ($E_{0,5}$ = 126°) est constituée de nitrile stannique n'ayant pas réagi (3 g) et de l'énoxyétain attendu (6 g, rendement 46 %).

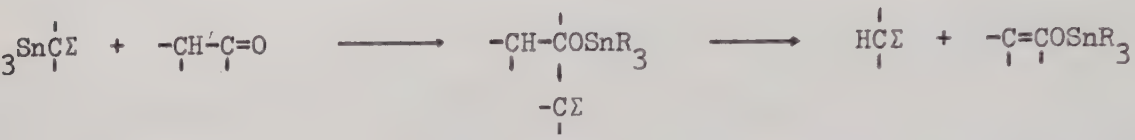
On récupère 3,5 g d'oxyde de tributylétain.



III- DISCUSSION

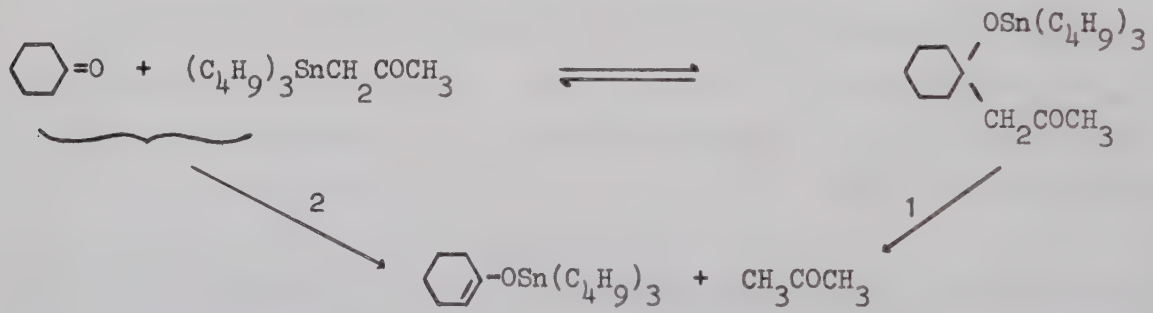
Les résultats décrits sont rassemblés dans le tableau XIV (100). Il faut noter que, dans tous les cas, les pourcentages respectifs des C- et O-isomères obtenus sont identiques à ceux signalés par ailleurs, quel que soit le mode de synthèse utilisé (20, 22, 23, 92).

Compte tenu des résultats de NOLTES et de ses collaborateurs 98), on pourrait imaginer que les énoxyétains sont obtenus à partir d'un déri- é d'addition, selon :



Nous avons tenté de le vérifier à propos, de l'action du propylone-2)tributylétain sur la cyclohexanone. Nous avons constaté que le dé- ivé d'addition (préparé dans les conditions décrites par les auteurs) régénère es produits de départ si on essaie de distiller brutalement, mais se transfor- e en énoxyétain si on le chauffe lentement, sous pression réduite.

Il n'est alors pas possible de déterminer si, effectivement, e produit d'addition est l'intermédiaire réactionnel de la formation d'énoxy- tain (voie 1), ou si ce dernier résulte simplement d'une action de la cétone -stannique sur la cyclohexanone (voie 2),



Il faut noter que, dans le cas de l'acétophénone conduisant un mélange de formes C- et O-stanniques, il semble difficile de considérer u'un produit d'addition est l'intermédiaire réactionnel si l'on suppose que 'équilibre métallotropique n'intervient pas : en effet, la formation du O- érivé serait seule justifiée. Si l'on admet qu'un équilibre existe entre les ormes C- et O-isomères, on ne peut écarter à priori l'hypothèse d'un produit 'addition intermédiaire.

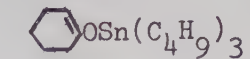
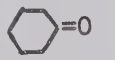
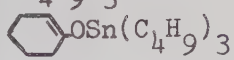
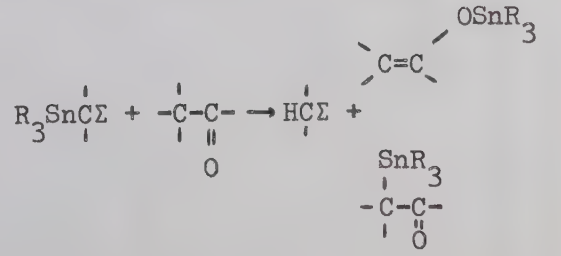
$R_3Sn\overset{|}{C}\Sigma$	$-\overset{|}{C}-\overset{||}{C}-$ H O	$-C=C-$ $OSnR_3$	Rdt % en produit isolé
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$			55
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5\overset{\|}{C}=CH_2$ + C-dérivé $OSn(C_4H_9)_3$	50
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CHCH=\overset{\|}{C}CH_2CH(CH_3)_2$ $OSn(C_4H_9)_3$	40
$(C_4H_9)_3SnCH_2CN$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5\overset{\|}{C}=CH_2$ + C-dérivé $OSn(C_4H_9)_3$	42
$(C_4H_9)_3SnCH(C_2H_5)CN$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5\overset{\|}{C}=CH_2$ + C-dérivé $OSn(C_4H_9)_3$	50
$(C_4H_9)_3SnCH(C_2H_5)CN$			46

TABLEAU XIV

REACTIONS DE DERIVES FONCTIONNELS α-STANNIQUES VIS-A-VIS DE CETONES

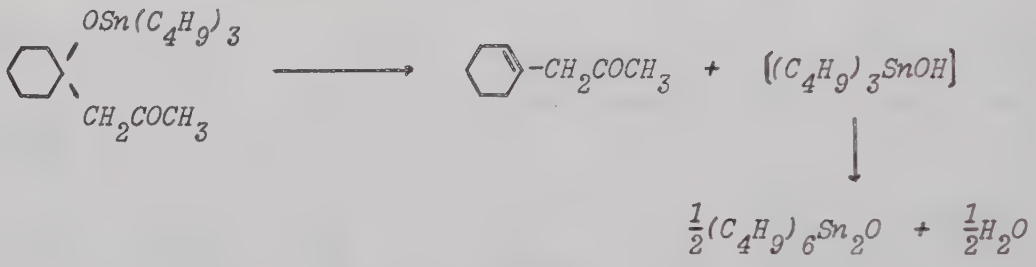


Σ = COCH$_3$, CN

Remarque :

Dans les expériences concernant la cyclohexanone et le (propylone-2)tributylétain, nous avons mis en évidence la formation d'un cétone β-éthylénique, accompagnée d'un peu de cétone conjuguée correspondante. Elle peut provenir d'une condensation directe de l'acétone sur la cyclohexanone (101 à 104) :

Par analogie avec des résultats obtenus au Laboratoire avec les amines organnostanniques, on peut également penser qu'elle résulte d'un autre mode de décomposition du produit d'addition (105, 115) :



De toutes les façons, quel que soit le mécanisme, la formation de cette cétone éthylénique limite (puisqu'elle est associée à la formation d'eau) le rendement en énoxyétain, très sensible à l'humidité.

IV- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR LE CYANURE DE BENZYLE

Le cyanure de benzyle possède des atomes d'hydrogène particulièrement mobiles et l'on pouvait attendre leur arrachement sous l'action d'une cétone α-stannique.

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$ 0,126 mole 44 g

$C_6H_5CH_2CN$ 0,126 mole 14,8 g

Après chauffage à 105° pendant 15 heures, on récupère 5 g cétone.

Le produit stannique obtenu est instable à la chaleur et s décompose lorsque la température dépasse 150°. Nous avons réussi à l'isoler le distillant sous un vide de 10^{-3} mmHg. Il est particulièrement sensible à l'humidité de l'air.

$E_{10^{-3}} = 115°$ $n_D^{20} = 1,5154$ $d_4^{20} = 1,152$

RM calculé pour $C_{20}H_{33}NSn$ 106,45

trouvé 106,34

Analyse :	C %	H %	N %	Sn %
calculé pour $C_{20}H_{33}NSn$	59,11	3,44	8,13	29,31
trouvé	58,82	3,14	8,11	29,09

Son spectre infrarouge présente une vibration νC≡N à 2207 c Par hydrolyse, cette bande disparaît tandis que la vibration νC≡N du nitrile benzylique apparaît à 2247 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, on observe un signal à 3,34 p.p.m. Par hydrolyse, les protons $-CH_2-$ du nitrile organique apparaisse à 3,52 p.p.m.

Le rendement, évalué par dosage R.M.N, est de 56 % (28,5 g

Nous n'avons pas mis en évidence une éventuelle forme N-Sn

L'équation de la réaction s'écrit :

$$C_6H_5CH_2CN + (C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_6H_5\underset{\displaystyle Sn(C_4H_9)_3}{\underset{|}{C}}HCN$$

En résumé, nous rappellerons que les travaux de J.C. NOLTES et collaborateurs ont montré que les dérivés fonctionnels sont susceptibles de s'additionner quantitativement sur des carbonyles. Pour notre part, avec les mêmes réactifs organostanniques et des cétones énolisables, mais dans des conditions thermiques plus rigoureuses, nous avons mis en évidence la formation de dérivés C- et O-stanniques.

Nous retiendrons également que le nitrile benzylique, dérivé à hydrogène mobile, réagit sur une cétone α-stannique pour conduire à un nitrile α-stannique.

T R O I S I E M E P A R T I E

REACTIONS D'ECHANGE A PARTIR DE COMPOSES FONCTIONNELS

α-METALLES

Nous envisagerons tout d'abord les réactions entre les composés comportant une liaison étain-oxygène et des dérivés fonctionnels α-métallés.

Dans un second chapitre, nous aborderons la réaction des cétones et des nitriles α-stanniques avec des cétones énolisables et d'autres composés à hydrogène mobile.

CHAPITRE I

ACTION DES COMPOSES SILICIES α-FONCTIONNELS SUR LE METHOXYTRIBUTYLETAIN

Nous venons de décrire les réactions d'échange entre les alcoxytriorganoétains et les halogéno et hydrogénosilanes :

$$R_3SnOR' + R''_3Si\Sigma \longrightarrow R_3Sn\Sigma + R''_3SiOR'$$

Σ = X ou H

Nous avons également observé que d'autres composés organométalliques comportant des liaisons métal-oxygène réagissent sur les alcoxyétains :

$$R_3SnOR' + R''_3MOR''' \longrightarrow R_3SnOR''' + R''_3MOR'$$

M = Si ou Ge

On sait d'autre part, que les composés organométalliques α-fonctionnels présentent une réactivité très marquée de leur liaison métal-carbone fonctionnel (29, 55, 93, 94).

Cette particularité permettait d'envisager la possibilité d'échange avec les alcoxytriorganoétains, selon :

$$R_3SnOR' + R''_3Si\overset{|}{C}\Sigma \longrightarrow R_3Sn\overset{|}{C}\Sigma + R''_3SiOR'$$

Σ = CN, COOR'''

conduisant, à partir d'un dérivé silicié α-fonctionnel, à un dérivé stannique

α-fonctionnel.

Nous avons étudié l'action du méthoxytributylétain sur des nitriles et esters α-siliciés et montré que ces réactions sont effectivement possibles : les échanges ont lieu avec de bons rendements. Cependant, on n'observe pas de réaction par simple chauffage des réactifs ; l'utilisation d'un solvant polaire, facilitant la mise en liberté des nucléophiles, est nécessaire : nous avons employé le diméthylformamide (92).

I- CAS DE L'α-TRIMETHYLSILYLACETONITRILE

$(CH_3)_3SiCH_2C{\equiv}N$	0,026 mole	3 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,026 mole	8,3 g

Le mélange est porté à 170° pendant 14 heures en présence de diméthylformamide.

La réaction conduit au méthoxytriméthylsilane (2g, rendement 74 %) et au nitrile α-stannique, l'α-tributylstannylacétonitrile (5,5 g, rendement 78 %).

$E_{0,2}$ = 119° n_D^{20} = 1,4869 d_4^{20} = 1,151

RM calculé pour $C_{14}H_{29}NSn$	82,79
trouvé	82,86
Analyse :	Sn %
calculé pour $C_{14}H_{29}NSn$	36,06
trouvé	36,60

Remarque :

Le triméthylsilylacétonitrile utilisé a été préparé par action du triméthylchlorosilane sur le tributylstannylacétonitrile. Ce dernier est obtenu par décarboxylation du cyanoacétate de tributylétain formé par action de l'acide cyanoacétique sur l'oxyde de tributylétain (95).

II- CAS DE L'α-TRIMETHYLSILYLACETATE D'ETHYLE

Les esters α-siliciés réagissent d'une manière analogue :

$$R_3SnOR' + R''_3SiCHCOOR''' \longrightarrow R_3SnCHCOOR''' + R''_3SiOR'$$

$(CH_3)_3SiCH_2COOC_2H_5$	0 075 mole	12 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,067 mole	22 g

Le mélange est porté à 170° pendant 14 heures ; il conduit, après distillation, au méthoxytriméthylsilane (5,7 g ; rendement 80 %) et l'α-tributylstannylacétate d'éthyle (20,8 g ; rendement 82 %) :

$E_{0,6} = 120°$ $\quad n_D^{20} = 1,4741$ $\quad d_4^{20} = 1,121$

RM calculé pour $C_{16}H_{34}O_2Sn$	93,97
trouvé	94,54

Analyse :

	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{34}O_2Sn$	31,56
trouvé	31,16

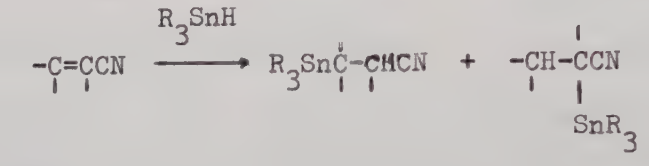
Nous n'avons pas mis en évidence un éventuel isomère de structure O-stannique.

Remarque :

L'α-triméthylsilacétate d'éthyle utilisé a été obtenu par action du triméthylchlorosilane sur l'α-tributylstannylacétate d'éthyle, lui-même préparé par action du cétène sur l'éthoxytributylétain en milieu éthéré (96).

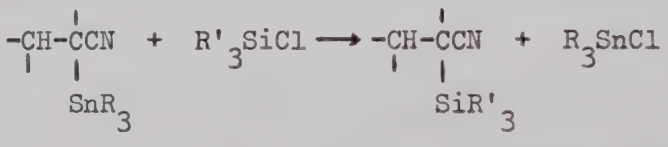
III- SEPARATION CHIMIQUE D'ISOMERES α ET β-STANNIQUES

L'échange SnO/SiCℓ que nous venons de décrire peut être utilisé en chimie organostannique pour le délicat problème de la séparation des nitriles α et β-stanniques, formés lors de l'action d'un hydrure organostannique sur un nitrile α-éthylénique. En effet, l'hydrostannation conduit généralement à un mélange de deux isomères :



qui ne sont pas séparables, notamment par distillation.

Il a été montré au Laboratoire que, lors de l'action d'un chlorosilane sur un tel mélange, seul l'isomère α-stannique est transformé en dérivé silicié correspondant ; l'isomère β-stannique est donc récupéré quantitativement (60) :

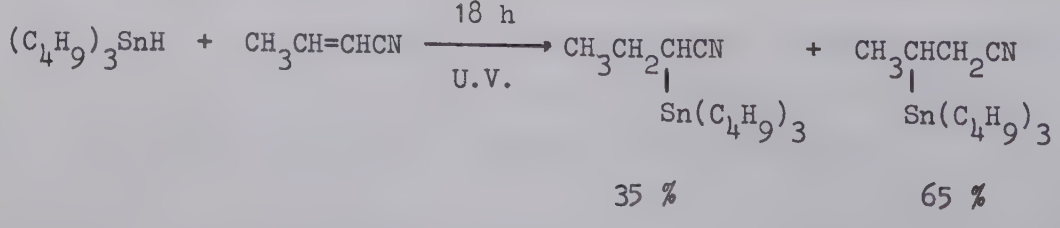


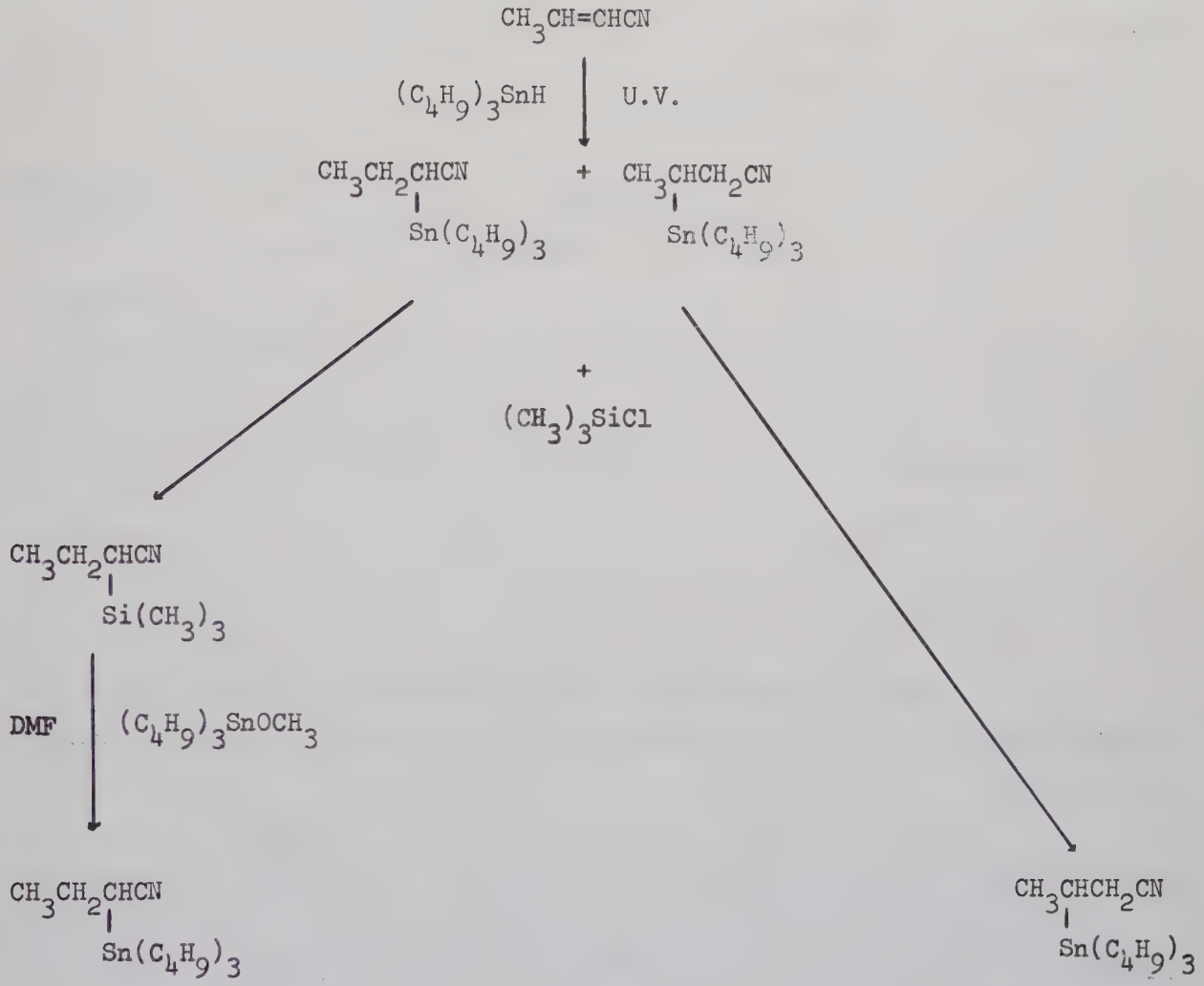
Dans ces conditions, le dérivé α-silicié est aisément isolé par distillation. Il suffit de le faire réagir sur un alcoxyétain pour obtenir avec un bon rendement le dérivé α-stannique de départ.

Ainsi, l'application de la méthode d'échange SnO/SiCℓ permet la séparation des deux isomères α et β-stanniques.

Pour illustrer cette possibilité, nous décrirons le cas particulier du mélange des isomères α et β-stanniques obtenus par addition de l'hydrure de tributylétain sur le crotononitrile, sous irradiation ultraviolette.

L'hydrostannation du crotononitrile (60) est représentée par l'équation suivante :




CH3CH=CHCN
(C4H9)3SnH
U.V.
CH3CH2CHCN
Sn(C4H9)3
+
CH3CHCH2CN
Sn(C4H9)3
+
(CH3)3SiCl
CH3CH2CHCN
Si(CH3)3
DMF
(C4H9)3SnOCH3
CH3CH2CHCN
Sn(C4H9)3
CH3CHCH2CN
Sn(C4H9)3

SCHEMA II

La réaction du mélange avec le triméthylchlorosilane (60) permet d'isoler par distillation les dérivés α-silicié et β-stannique :

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN} + CH_3\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCH_2CN} + (CH_3)_3SiCl \xrightarrow[\text{reflux}]{4\ h}$$

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Si(CH_3)_3}{|}}{CHCN} + CH_3\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCH_2CN} + (C_4H_9)_3SnCl$$

Par réaction d'échange entre le dérivé silicié et le méthoxytributylétain, on peut remonter du nitrile α-silicié au nitrile α-stannique de départ,

$CH_3CH_2\underset{\underset{Si(CH_3)_3}{|}}{CHCN}$	0,031 mole	4,5 g
$(C_4H_9)_3SnOCH_3$	0,031 mole	10 g

Après 14 heures à 175° en milieu diméthylformamide, outre le méthoxytriméthylsilane (3 g ; rendement 96 %), on obtient l'α-tributylstannylbutyronitrile :

$E_{0,5} = 132°$ $\quad n_D^{20} = 1,4912$ $\quad d_4^{20} = 1,119$

Analyse :	C %	H %	Sn %
calculé pour $C_{16}H_{33}NSn$	53,63	9,21	33,20
trouvé	53,46	9,23	32,86

Le rendement est de 81 % (8,9 g).

Le schéma II résume les réactions nécessaires à la séparation chimique des isomères α et β-stanniques du tributylstannylbutyronitrile.

En conclusion, nous retiendrons que la très grande réactivité de la liaison silicium-carbone des nitriles et des esters α-siliciés permet une réaction d'échange semblable à celle observée entre un alcoxytriorgano-étain et les composés alcoxylés et énoxylés du silicium ou du germanium (92).

Nous avons montré d'autre part, que la connaissance des différentes possibilités réactionnelles des liaisons en présence permettait l'isolement à l'état pur de composés isomères.

CHAPITRE II

NOUVELLES METHODES DE FORMATION DE LIAISONS C- OU O-STANNIQUES

Les dérivés fonctionnels α-stanniques sont bien connus pour la réactivité de leur liaison étain-carbone porteur de la fonction.

Récemment, il a été montré que de tels dérivés sont susceptibles de s'additionner quantitativement sur des carbonyles cétoniques ou aldéhydiques, le plus souvent à température ambiante, selon (97, 98) :

$$R_3SnC(\Sigma) + -C(=O)- \longrightarrow R_3SnOC(C\Sigma)$$

On sait d'autre part que les cétones α-stanniques sont susceptibles de réagir avec certains composés à hydrogène mobile, notamment l'acétoacétate d'éthyle (99, 113).

On pouvait donc, se demander si la synthèse de dérivés à liaisons C- ou O-stanniques n'était pas possible par l'intermédiaire de composés stanniques α-fonctionnels. Nous avons envisagé ce problème, dans des conditions expérimentales variées, à propos des réactions de cétones et nitriles possédant un hydrogène mobile avec une cétone ou un nitrile α-stannique.

I- ACTION D'UNE CETONE α-STANNIQUE SUR LES CETONES ORGANIQUES ENOLISABLES

Nous avons utilisé systématiquement le (propylone-2) tributylétain, dont la préparation est décrite dans la première partie. Les

cétones ont été soigneusement séchées par distillation azéotropique.

Les réactifs sont mélangés en proportions équimoléculaires et chauffés à 120° pendant 40 heures, sous pression réduite (400 mmHg environ). Dans ces conditions, on élimine en continu le dérivé léger formé (ici l'acétone).

A- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR LA CYCLOHEXANONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,118 mole	41 g
	0,118 mole	11,6 g

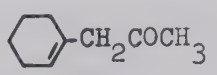
L'acétone (5,3 g) est recueillie dans un piège maintenu à 80° (rendement 73 %).

On soumet alors le mélange à un vide de 1/mmHg et on piège ainsi 3,5 g de cyclohexanone.

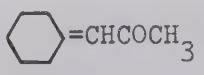
On distille :

1- E_1 = 40°	2 g
2- $E_{0,06}$ = 120°	25 g
3- queues	20 g

L'étude physicochimique et chromatographique de la fraction 1 révèle qu'il s agit d'une cétone β-éthylénique, la cyclohexénylacétone I accompagnée de son isomère conjugué II en proportion de 14 %.



I



II

Infrarouge :

νC=O, large massif à 1718 cm^{-1}

νC=C, large massif à 1618 cm^{-1}

Résonance magnétique nucléaire :

5,55 p.p.m : raie large due au proton éthylénique de structure I (1 H).

6,00 p.p.m : singulet dû au proton éthylénique de structure II (H).

3,00 p.p.m : singulet $-CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}-$, dû à la structure I (2 H).

Nous justifierons la présence de ces composés ultérieurement.

La fraction 2 est constituée d'un dérivé énoxystannique qui présente les mêmes caractéristiques que celles du dérivé obtenu par transalcoxylation de l'acétate de cyclohexényle-Δ_1 par le méthoxytributylétain. En particulier, seule la forme O-stannique est mise en évidence. Le rendement est de 55 % (25 g).

En queue de distillation, on note la présence de quantités importantes d'oxyde de tributylétain.

L'extrême sensibilité des cétone α-stanniques et des énoxyétains vis-à-vis de l'humidité et, dans certains cas, leur faible stabilité thermique, limitent les rendements en produits purs.

La réaction que nous observons entre le (propylone-2)tributylétain et la cyclohexanone peut donc s'écrire :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + \bigcirc\!\!=O \longrightarrow CH_3COCH_3 + \bigcirc\!\!-OSn(C_4H_9)_3$$

Elle correspond à un échange et diffère donc de l'addition précédemment décrite (98).

B- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR L'ACETOPHENONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,141 mole	49 g
$C_6H_5COCH_3$	0,141 mole	17 g

Après traitement dans les conditions précitées, le piège contient 4,9 g d'acétone (rendement 60 %).

Par distillation, on récupère 3,8 g d'acétophénone.

On obtient ensuite 29 g d'un dérivé (rendement 50 %) qui présente les caractéristiques physiques et physicochimiques de celui obtenu par transalcoxylation de l'α-acétoxystyrène (mélange des formes O- et C-Sn en mêmes proportions).

La fraction lourde est identifiée à l'oxyde de tributylétain (23 g). Le résidu pèse 3 g.

L'équation réactionnelle s'écrit :

$$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_6H_5C(OSn(C_4H_9)_3)=CH_2 + \text{C-dérivé}$$

C- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR LA DIISOBUTYLCETONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	0,072 mole	25 g
$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$	0,072 mole	10,2 g

Après réaction, l'acétone contenue dans le piège pèse 3,1 g (rendement 74 %).

Après élimination de 3 g de diisobutylcétone, on obtient un dérivé de structure O-stannique (cis et trans), avec un rendement de 40 % (12,5 g

$$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 + (CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2 \longrightarrow CH_3COCH_3 + (CH_3)_2CHCH=C(OSn(C_4H_9)_3)CH_2CH(CH_3)_2$$

II- ACTION DES NITRILES α-STANNIQUES SUR LES CETONES ORGANIQUES ENOLISABLES

Nous avons utilisé le tributylstannylacétonitrile et l'α-tributylstannylbutyronitrile. Le premier est préparé par décarboxylation du cyanoacétate de tributylétain, obtenu par action de l'acide cyanoacétique sur l'oxyde de tributylétain (95). L'hydrure de tributylétain réagit sur le nitrile crotonique pour conduire à l'α-tributylstannylbutyronitrile (60).

A- ACTION DU TRIBUTYLSTANNYLACETONITRILE SUR L'ACETOPHENONE

$(C_4H_9)_3SnCH_2CN$	0,015 mole	5 g

$C_6H_5COCH_3$	0,015 mole	1,8 g

Le mélange est maintenu à 120° pendant 18 heures, sous vide réduit.

L'acétonitrile récupéré pèse 0,3 g (rendement 50 %).

On distille :

1- E_1 = 60°	0,8 g	$C_6H_5COCH_3$
2- $E_{0,7}$ = 138°		
3- queues	1,3 g	$(C_4H_9)_3SnCH_2CN$

L'étude de la fraction intermédiaire montre qu'elle contient du nitrile stannique n'ayant pas réagi (1,9 g) et un mélange des formes C- et O-stanniques correspondant à l'acétophénone. Le rendement est de 42 % (2,6 g).

$$(C_4H_9)_3SnCH_2CN + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3CN + C_6H_5C(OSn(C_4H_9)_3)=CH_2 + C_6H_5COCH_2Sn(C_4H_9)_3$$

B- ACTION DE L'α-TRIBUTYLSTANNYLBUTYRONITRILE SUR L'ACETOPHENONE

$CH_3CH_2CH(Sn(C_4H_9)_3)CN$	0,025 mole	9 g
$C_6H_5COCH_3$	0,025 mole	3 g

Dans les mêmes conditions expérimentales, on récupère en tête de distillation, une fraction identifiée au butyronitrile (E_{30} = 30°, rendement 60 %, 1 g).

Après élimination d'acétophénone (0,9 g), on recueille un produit lourd présentant les caractéristiques spectrales du dérivé obtenu par transalcoxylation de l'α-acétoxystyrène par le méthoxytributylétain. Le rendement est de 50 % (5,1 g).

Le produit est souillé par du nitrile stannique n'ayant pas réagi (2 g).

Le résidu est de l'oxyde de tributylétain (3 g).

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN} + C_6H_5COCH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CN + \underset{\underset{OSn(C_4H_9)_3}{|}}{C_6H_5C{=}CH_2} + C_6H_5COCH_2Sn(C_4H_9)_3$$

C- ACTION DE L'α-TRIBUTYLSTANNYLBUTYRONITRILE SUR LA CYCLOHEXANONE

$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN}$	0,088 mole	12 g
	0,088 mole	3,3 g

Après réaction dans les conditions habituelles, on récupère 0,2 g de butyronitrile dans le piège. Sous 30 mmHg on recueille une fraction (E_{30} = 40-60°) pesant 2 g et dont l'étude chromatographique révèle qu'elle est constituée de 0,8 g de nitrile butyrique et de 1,2 g de cyclohexanone. Le rendement en nitrile est de 45 % (1 g).

La fraction lourde ($E_{0,5}$ = 126°) est constituée de nitrile stannique n'ayant pas réagi (3 g) et de l'énoxyétain attendu (6 g, rendement 46 %).

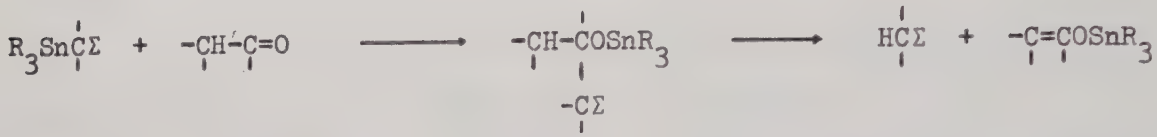
On récupère 3,5 g d'oxyde de tributylétain.

$$CH_3CH_2\underset{\underset{Sn(C_4H_9)_3}{|}}{CHCN} + \bigcirc{=}O \longrightarrow CH_3CH_2CH_2CN + \bigcirc\!\!-OSn(C_4H_9)_3$$

III- DISCUSSION

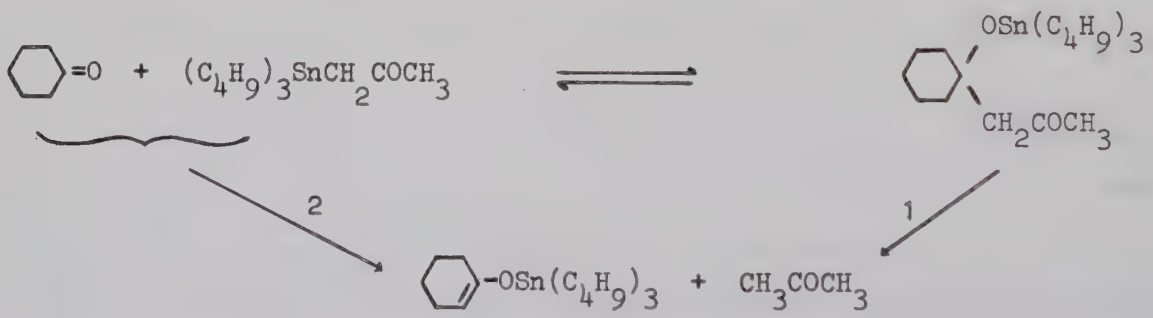
Les résultats décrits sont rassemblés dans le tableau XIV (100). Il faut noter que, dans tous les cas, les pourcentages respectifs des C- et O-isomères obtenus sont identiques à ceux signalés par ailleurs, quel que soit le mode de synthèse utilisé (20, 22, 23, 92).

Compte tenu des résultats de NOLTES et de ses collaborateurs (98), on pourrait imaginer que les énoxyétains sont obtenus à partir d'un dérivé d'addition, selon :



Nous avons tenté de le vérifier à propos, de l'action du (propylone-2)tributylétain sur la cyclohexanone. Nous avons constaté que le dérivé d'addition (préparé dans les conditions décrites par les auteurs) régénère les produits de départ si on essaie de distiller brutalement, mais se transforme en énoxyétain si on le chauffe lentement, sous pression réduite.

Il n'est alors pas possible de déterminer si, effectivement, le produit d'addition est l'intermédiaire réactionnel de la formation d'énoxyétain (voie 1), ou si ce dernier résulte simplement d'une action de la cétone α-stannique sur la cyclohexanone (voie 2),



Il faut noter que, dans le cas de l'acétophénone conduisant à un mélange de formes C- et O-stanniques, il semble difficile de considérer qu'un produit d'addition est l'intermédiaire réactionnel si l'on suppose que l'équilibre métallotropique n'intervient pas : en effet, la formation du O-dérivé serait seule justifiée. Si l'on admet qu'un équilibre existe entre les formes C- et O-isomères, on ne peut écarter à priori l'hypothèse d'un produit d'addition intermédiaire.

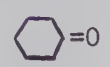
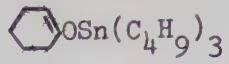
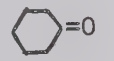
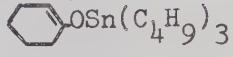
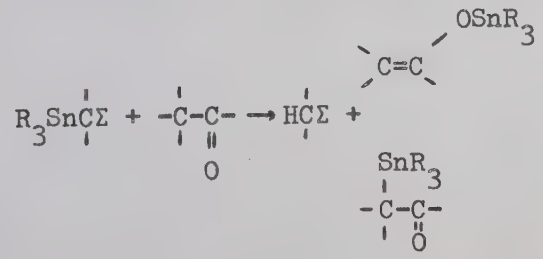
$R_3Sn\overset{|}{C}\Sigma$	$-\overset{|}{C}-\underset{H}{\overset{|}{C}}-\underset{O}{\overset{\|}{}}$	$-\underset{}{\overset{|}{C}}=\underset{OSnR_3}{\overset{|}{C}}-$	Rdt % en produit isolé
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$			55
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5\overset{\|}{C}=CH_2$ + C-dérivé $OSn(C_4H_9)_3$	50
$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$	$(CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH(CH_3)_2$	$(CH_3)_2CHCH=\overset{|}{C}CH_2CH(CH_3)_2$ $OSn(C_4H_9)_3$	40
$(C_4H_9)_3SnCH_2CN$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5\overset{\|}{C}=CH_2$ + C-dérivé $OSn(C_4H_9)_3$	42
$(C_4H_9)_3SnCH(C_2H_5)CN$	$C_6H_5COCH_3$	$C_6H_5\overset{\|}{C}=CH_2$ + C-dérivé $OSn(C_4H_9)_3$	50
$(C_4H_9)_3SnCH(C_2H_5)CN$			46

TABLEAU XIV

REACTIONS DE DERIVES FONCTIONNELS α-STANNIQUES VIS-A-VIS DE CETONES

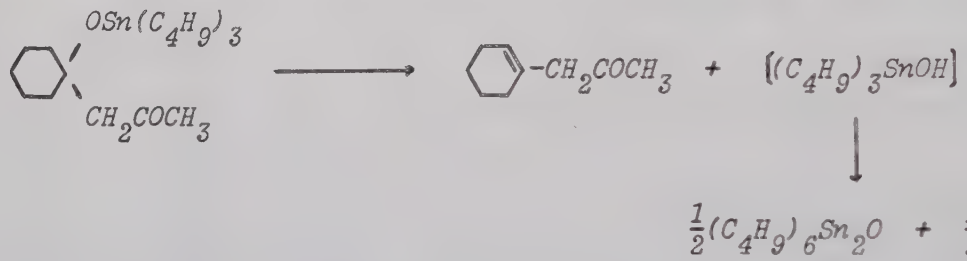


$\Sigma = COCH_3, CN$

Remarque :

Dans les expériences concernant la cyclohexanone et le (propylone-2)tributylétain, nous avons mis en évidence la formation d'un cétone β-éthylénique, accompagnée d'un peu de cétone conjuguée correspondante. Elle peut provenir d'une condensation directe de l'acétone sur la cyclohexanone (101 à 104) :

Par analogie avec des résultats obtenus au Laboratoire avec les amines organnostanniques, on peut également penser qu'elle résulte d'un autre mode de décomposition du produit d'addition (105, 115) :



De toutes les façons, quel que soit le mécanisme, la formation de cette cétone éthylénique limite (puisqu'elle est associée à la formation d'eau) le rendement en énoxyétain, très sensible à l'humidité.

IV- ACTION DU (PROPYLONE-2)TRIBUTYLETAIN SUR LE CYANURE DE BENZYLE

Le cyanure de benzyle possède des atomes d'hydrogène particulièrement mobiles et l'on pouvait attendre leur arrachement sous l'action d'une cétone α-stannique.

$(C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3$ 0,126 mole 44 g

$C_6H_5CH_2CN$ 0,126 mole 14,8 g

Après chauffage à 105° pendant 15 heures, on récupère 5 g d'cétone.

Le produit stannique obtenu est instable à la chaleur et se décompose lorsque la température dépasse 150°. Nous avons réussi à l'isoler en le distillant sous un vide de 10^{-3} mmHg. Il est particulièrement sensible à l'humidité de l'air.

$E_{10^{-3}} = 115°$ $n_D^{20} = 1,5154$ $d_4^{20} = 1,152$

RM calculé pour $C_{20}H_{33}NSn$ 106,45

trouvé 106,34

Analyse :	C %	H %	N %	Sn %
calculé pour $C_{20}H_{33}NSn$	59,11	3,44	8,13	29,31
trouvé	58,82	3,14	8,11	29,09

Son spectre infrarouge présente une vibration $\nu C\equiv N$ à 2207 cm^{-1}. Par hydrolyse, cette bande disparaît tandis que la vibration $\nu C\equiv N$ du nitrile benzylique apparaît à 2247 cm^{-1}.

En résonance magnétique nucléaire, on observe un signal à 3,34 p.p.m. Par hydrolyse, les protons $-CH_2-$ du nitrile organique apparaissent à 3,52 p.p.m.

Le rendement, évalué par dosage R.M.N, est de 56 % (28,5 g).

Nous n'avons pas mis en évidence une éventuelle forme N-Sn.

L'équation de la réaction s'écrit :

$$C_6H_5CH_2CN + (C_4H_9)_3SnCH_2COCH_3 \longrightarrow CH_3COCH_3 + C_6H_5\underset{\displaystyle Sn(C_4H_9)_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}HCN$$

En résumé, nous rappellerons que les travaux de J.C. NOLTES et collaborateurs ont montré que les dérivés fonctionnels sont susceptibles de s'additionner quantitativement sur des carbonyles. Pour notre part, avec les mêmes réactifs organostanniques et des cétones énolisables, mais dans des conditions thermiques plus rigoureuses, nous avons mis en évidence la formation de dérivés C- et O-stanniques.

Nous retiendrons également que le nitrile benzylique, dérivé à hydrogène mobile, réagit sur une cétone α-stannique pour conduire à un nitrile α-stannique.

APPENDICE

SUR LES ANOMALIES DES SPECTRES IR ET RMN DE DERIVES ALCOXYLES ET ENOXYLES COMPORTANT UN GROUPE Si-H

Nous avons décrit dans la seconde partie de notre mémoire une méthode de synthèse d'alcoxysilanes comportant un groupe silicium-hydrogène selon :

$$\equiv SnO- + =Si\begin{matrix}-H\\ \diagdown Cl\end{matrix} \longrightarrow \equiv SnCl + =Si\begin{matrix}-H\\ \diagdown O-\end{matrix}$$

Au cours de l'identification par les méthodes physico-chimiques des séries de dérivés alcoxylés ou énoxylés comportant une liaison Si-H, nous avons constaté que les caractéristiques relatives au groupe Si-H (valeurs de la fréquence d'absorption infrarouge et déplacement chimique en RMN) dépendaient fortement, ce qui est normal, du nombre de substituants attracteurs d'électrons fixés sur le silicium. Cependant, ces variations ne sont pas linéaires ce qui paraît surprenant ; et de plus, en RMN, elles ne sont pas dans le sens prévisible.

Nous avons examiné d'une façon plus détaillée ces anomalies en IR et en RMN sur les dérivés suivants :

$(CH_3)_2C{=}CHOSiH(CH_3)_2$, $[(CH_3)_2C{=}CHO]_2SiHCH_3$, $[(CH_3)_2C{=}CHO]_3SiH$,

II III IV

$(CH_3)_2CHCH_2OSiH(CH_3)_2$, $[(CH_3)_2CHCH_2O]_2SiHCH_3$, $[(CH_3)_2CHCH_2O]_3SiH$.

II' III' IV'

Nous désignerons par I le dérivé de référence $(CH_3)_3SiH$.

I- ETUDE INFRAROUGE DES FREQUENCES ν(SiH)

Les spectres de tous les dérivés ont été étudiés, en solution dans les différents solvants usuels, dans la région 4000-400 cm^{-1}:

A- ATTRIBUTIONS

Nous n'avons pas interprété toutes les bandes de vibration observées mais avons identifié les fréquences caractéristiques des groupes les plus importants, SiH et $Si(O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_n$ en particulier.

Pour le groupe $Si(O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-)_n$, suivant le type d'alcoxysilane envisagé, on attend, dans la région 1000-1200 cm^{-1}, une absorption très forte attribuable à $\nu_a(SiOC)$ pour les monoalcoxy-, à $\nu(CO)$ pour les di et trialcoxysilanes. Leur localisation a été réalisée en utilisant successivement des solutions diluées dans un solvant inerte (CS_2) et dans un solvant donneur de proton ($CHCl_3$) : le chloroforme provoque un abaissement de la fréquence d'une seule des bandes de la région étudiée.

Compte tenu de travaux antérieurs (116, 117), nous avons attribué cette bande à une vibration $\nu_a(SiOC)$ ou $\nu(CO)$ suivant le cas. La valeur du déplacement de fréquence $\Delta\nu$ fournit en même temps, comme on le sait, un ordre de grandeur de la variation de densité électronique au niveau de l'oxygène.

On attend les vibrations $\nu(SiH)$ dans la région 2000-2300 cm^{-1}. Pour les dérivés mono et trisubstitués, l'attribution est facile car on n'observe qu'une seule bande. Par contre, les spectres des dérivés disubstitués présentent dans cette région deux bandes d'intensités différentes (à la plus forte correspond la fréquence la plus élevée). Après avoir éliminé toutes les impuretés chimiques et effectué un contrôle chromatographique rigoureux, nous avons tenté d'attribuer ces deux bandes. Pour cela, nous avons fait appel aux hypothèses et techniques habituelles.

- effet de solvant :

Les spectres ont été enregistrés en solution dans différents solvants inertes et polaires. La fréquence de la bande la plus intense décroît quand on utilise des solvants polaires alors que la fréquence de l'autre bande augmente. La bande de plus haute fréquence a donc un comportement analogue à celui du vibrateur $\nu(SiH)$ tel que des travaux antérieurs l'ont montré, notamment pour le triméthyl- et le triéthylsilane (118).

D'autre part, la possibilité d'une résonance de Fermi doit être écartée puisque les intensités relatives des deux bandes ne sont pas modifiées par effet de solvant.

- effet de dilution :

La dilution ne perturbant pas une des absorptions aux dépens de l'autre, l'hypothèse de la présence simultanée d'une bande libre et d'une bande associée est rejetée.

- effet de température :

Afin de rechercher la présence éventuelle de conformères, nous avons enregistré des spectres à très basse température (-170°C). Les très faibles variations observées ne permettent pas raisonnablement de conclure.

- possibilité d'harmoniques ou de combinaisons :

Pour le dérivé saturé, la bande de plus basse fréquence (2121 cm^{-1}) pourrait s'expliquer par une harmonique de la forte bande attribuée à ν(CO), (1081 cm^{-1}).

Pour le dérivé insaturé, l'absorption à 2151 cm^{-1} pourrait provenir de la combinaison de la bande affectée à ν(CO) (1156 cm^{-1}) avec une bande du squelette (1041 cm^{-1}).

Dans cette hypothèse, on devrait donc attendre un abaissement des fréquences en présence de solvant polaire, ce que l'expérience infirme.

En résumé, nous avons fait un certain nombre d'hypothèses et nous avons cherché à les vérifier en utilisant les techniques permettant de résoudre ce genre de problème. L'absorption de plus haute fréquence semble pouvoir être retenue pour ν(SiH) : elle est la plus intense et possède, dans les différents solvants, le comportement habituel d'une bande attribuée à une vibration ν(SiH). Nous n'avons pas précisé la nature de la seconde bande : cela nécessite une étude plus approfondie qui déborde du cadre de ce travail.

On peut, par ailleurs, confirmer ce choix en calculant la valeur des fréquences ν(SiH) de ces dérivés grâce à la formule de SMITH et ANGELOTTI : $\nu = \Sigma E_i$ (119). On ne connaît pas les valeurs E_i pour les substituants, mais on peut les calculer dans le cas des dérivés trisubstitués où l'attribution des fréquences est sans ambiguité.

Nous avons pu ainsi évaluer les fréquences théoriques pour les dérivés mono et disubstitués.

Le tableau suivant rassemble nos résultats (ν en cm^{-1}).

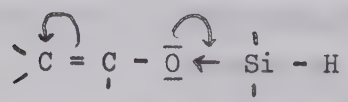
Dérivés	II	III	IV	II'	III'	IV'
ν(SiH) expérimental	2124	2181	2232	2098	2160	2181
ν(SiH) calculé	2156	2194	-	2139	2160	-

On constate que pour les dérivés monosubstitués la concordance n'est pas bonne. Pour les dérivés disubstitués les valeurs théoriques sont compatibles avec les fréquences expérimentales que nous avons retenues.

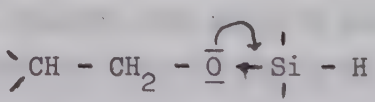
B- DISCUSSION

Nous avons représenté, sur le graphique 1 les fréquences ν(SiH) en fonction du nombre de substituants attracteurs d'électrons. Nous avons également fait figurer la valeur du triméthylsilane, ce dérivé correspondant à un nombre nul de substituants attracteurs.

On remarque que, dans chaque série, la fréquence croît avec ce nombre, ce qui est normal, et que les dérivés insaturés ont toujours une fréquence supérieure à celle des dérivés saturés. Cette différence peut s'expliquer si l'on considère les effets électroniques :

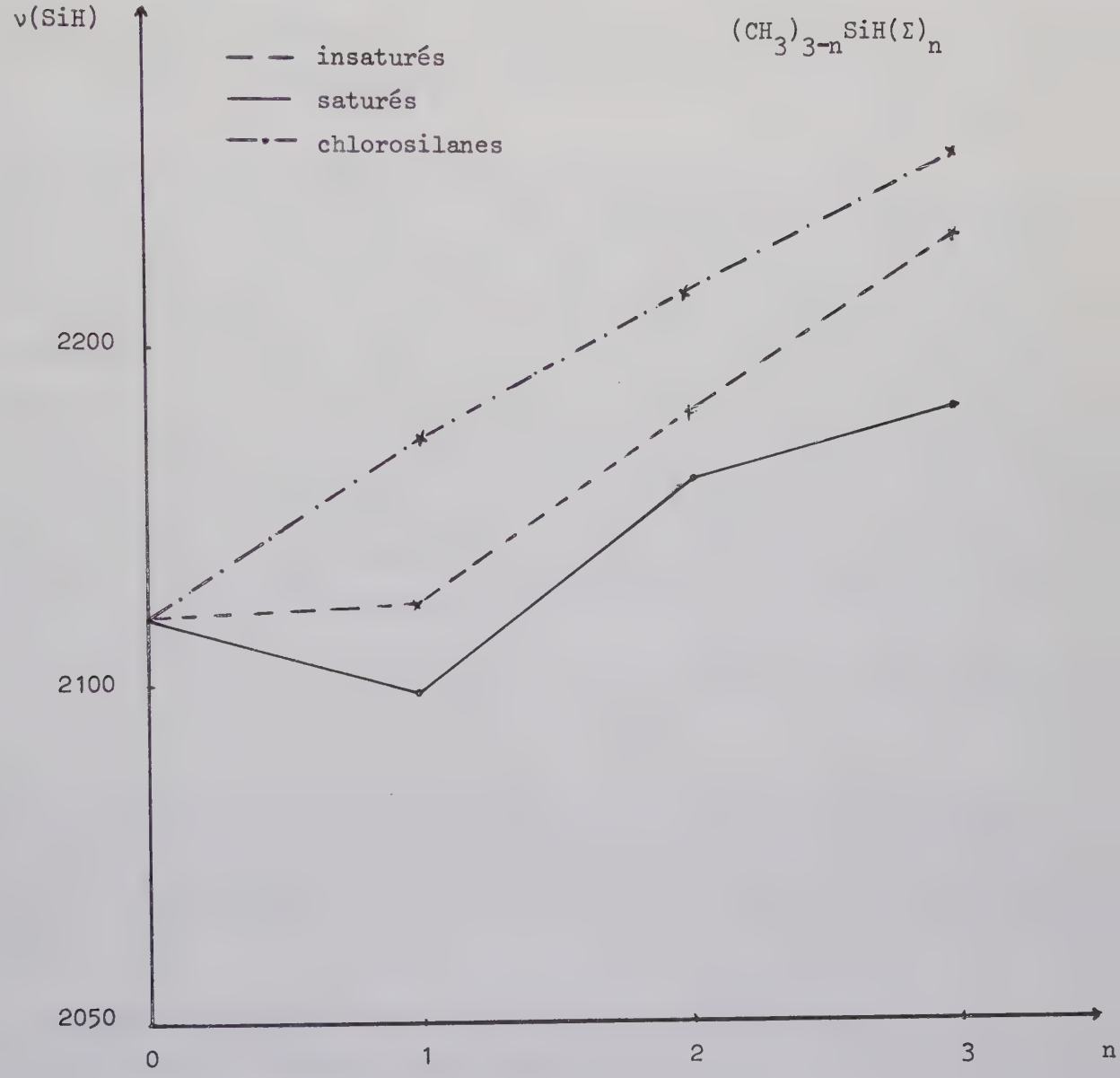


A



B

Dans les dérivés insaturés (type A), on attend un effet inductif, une possible liaison d_{π}-p_{π} et un effet mésomère alors que dans les autres, on n'attend que les deux premiers. L'évaluation des différences de fréquences $\nu(CS_2)$-$\nu(CHCl_3)$ montre que la densité électronique au niveau de l'oxygène est plus faible dans le cas des dérivés insaturés. Ceci est dû à l'existence d'un


ν(SiH)
$(CH_3)_{3-n}SiH(\Sigma)_n$
insaturés
saturés
chlorosilanes
2200
2100
2050
0
1
2
3
n

GRAPHIQUE 1

effet mésomère. Expérimentalement, il en résulte une augmentation de la fréquence d'absorption du vibrateur ν(SiH).

Sur le graphique 1, nous avons également porté les valeurs correspondant à une série de chlorosilanes $Cl_n(CH_3)_{3-n}SiH$. De la même manière, si le silicium avait été substitué par des groupements aliphatiques ou vinyliques ou benzéniques, on aurait encore une variation linéaire comme l'a montré V. CHVALOVSKY (120).

Sur les courbes que nous avons obtenues, les points correspondant à n=0, 2 et 3 sont sensiblement alignés. Les valeurs des fréquences des dérivés monosubstitués s'écartent de cette droite. Une anomalie identique a déjà été observée pour des silanes alcoxylés (121). Pour le dérivé saturé monosubstitué, on observe un abaissement de fréquence par rapport à la valeur attendue, ce qui pourrait s'expliquer par l'intervention d'une liaison d_π-p_π qui rend le groupe alcoxyle moins attracteur. Pour le dérivé insaturé monosubstitué nous confirmons cette interprétation mais l'effet mésomère de l'oxygène atténue le recouvrement d_π-p_π et par suite, une fréquence plus élevée est observée. Pour les dérivés di et trisubstitués, saturés et insaturés, comme il l'a déjà été souligné par ailleurs (121), il semble que les effets attracteurs l'emportent.

II- ETUDE DU DEPLACEMENT CHIMIQUE DU PROTON LIE AU SILICIUM

Les données spectrales relatives à la RMN sont rassemblées pour les différents dérivés dans le tableau XV. Nous tenterons d'étudier les relations entre les valeurs observées pour le déplacement chimique du proton lié au silicium et la nature, c'est-à-dire la polarité, des différents substituants fixés sur l'atome de silicium.

Le déplacement chimique d'un proton étant lié à l'électronégativité des groupes voisins, le groupe méthyle étant donneur d'électrons et le groupe alcoxyle, au contraire, fortement attracteur, il est normal d'observer que le proton de I est plus blindé que celui de IV ou de IV' :

$= 4{,}43$ p.p.m.

IV

$(CH_3)_3SiH = 4$ p.p.m.

I (122)

$= 4{,}21$ p.p.m.

IV'

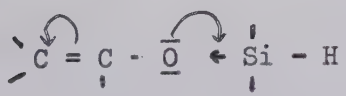
Si l'on compare entre eux les dérivés saturés et insaturés correspondants, on note successivement :

$$\Delta\delta \begin{matrix} II' \\ II \end{matrix} = 0{,}12 \text{ p.p.m.}$$

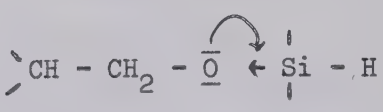
$$\Delta\delta \begin{matrix} III' \\ III \end{matrix} = 0{,}20 \text{ p.p.m.}$$

$$\Delta\delta \begin{matrix} IV' \\ IV \end{matrix} = 0{,}22 \text{ p.p.m.}$$

le proton d'une dérivé insaturé résonne donc à champ plus faible que celui du dérivé saturé correspondant. En d'autres termes, le proton d'un dérivé insaturé est plus déblindé. Ceci s'explique en faisant apparaître les effets électroniques :



effets inductif et
de résonance du
groupe alcoxyle
effet d_π-p_π



effet inductif
du groupe alcoxyle

effet d_π-p_π

Nous avons mesuré les différences de déplacements chimiques entre chacun des dérivés étudiés et le triméthylsilane. Ces résultats, auxquels

nous avons ajouté des valeurs tirées de la littérature pour la série $HSiCl_n(CH_3)_{3-n}$ sont consignés dans le tableau suivant ($HSiCl(CH_3)_2$ = II" ; $HSiCl_2CH_3$ = III" ; $HSICl_3$ = IV").

Enoxysilanes	Alcoxysilanes	Chlorosilanes
$\Delta\delta^{II}_{I} = 0,72$	$\Delta\delta^{II'}_{I} = 0,60$	$\Delta\delta^{II"}_{I} = 0,87$ (123)
$\Delta\delta^{III}_{I} = 0,72$	$\Delta\delta^{III'}_{I} = 0,52$	$\Delta\delta^{III"}_{I} = 1,58$ (123)
$\Delta\delta^{IV}_{I} = 0,43$	$\Delta\delta^{IV'}_{I} = 0,21$	$\Delta\delta^{IV"}_{I} = 2,07$ (123)

On peut remarquer que toutes les valeurs de $\Delta\delta$ sont positives, ce qui est bien en accord, qualitativement, avec l'effet attendu pour des groupes attracteurs d'électrons. Néanmoins, au point de vue quantitatif, si la variation des déplacements chimiques est "normale" pour une monosubstitution ($\Delta\delta$ = 0,72; 0,60; 0,87), il n'en est pas de même pour une disubstitution et surtout pour une trisubstitution ($\Delta\delta$ = 0,43; 0,21; 2,07). Puisque l'on s'attend à un déblindage d'autant plus accentué que la substitution est élevée, la série des énoxysilanes et des alcoxy- peut être considéré comme "anormale" ; par contre, les chlorosilanes se comportent de façon prévisible.

L'anomalie est encore plus nette si l'on trace sur un même graphique l'évolution des déplacements chimiques du proton lié au silicium (H-Si) dans les trois séries (graphique 2).

On distingue nettement le comportement "anormal" des composés alcoxy- et énoxysiliciés par rapport à celui des chlorosilanes (croissance sensiblement linéaire).

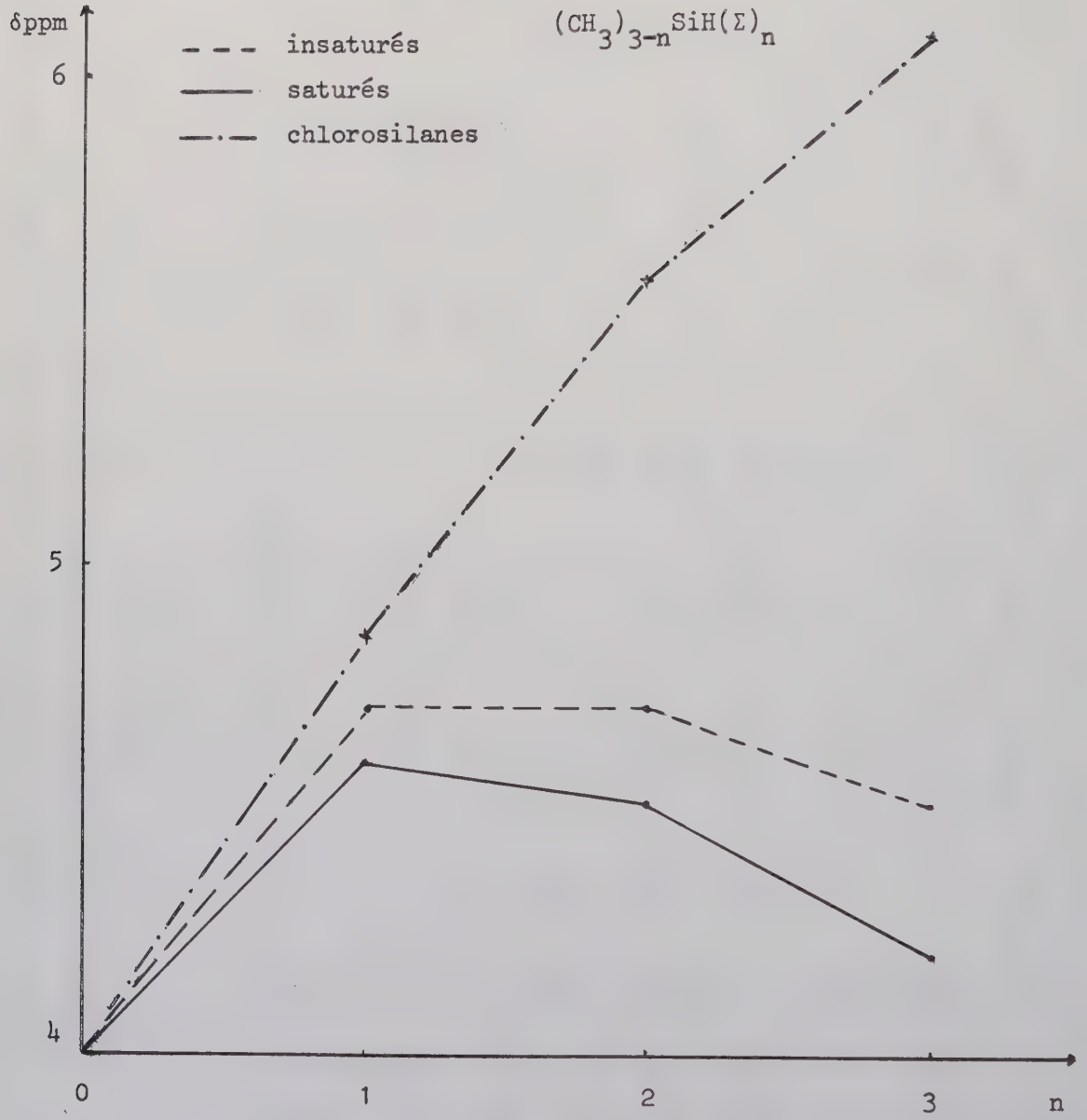
Il semble très difficile dans l'état actuel des choses de justifier les anomalies des dérivés oxygénés du silicium. Cependant, nous noterons que des observations similaires ont déjà été rapportées par E.A.V. EBSWORTH, A.G. MACDIARMID et leurs collaborateurs (125). Ces auteurs ont étudié des dépla-

Dérivés \ Protons		$\diagdown C{=}C \diagup H$	H-Si≡	$CH_3Si\equiv$	$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3\diagup\end{matrix}C=$	$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3\diagup\\=\end{matrix}CH-$	$\diagdown CH-CH_2O-$	$\begin{matrix}CH_3\diagdown\\CH_3\diagup\end{matrix}CHCH_2$
I	$(CH_3)_3SiH$		4,00					
II	$(CH_3)_2C{=}CHOSiH(CH_3)_2$	6,02 (m)	4,72 (m)	0,23 (d)	1,57 1,60			
III	$[(CH_3)_2C{=}CHO]_2SiHCH_3$	6,17 (m)	4,72 (q)	0,30 (d)	1,59 1,62			
IV	$[(CH_3)_2C{=}CHO]_3SiH$	6,15 (m)	4,43		1,55 1,62			
II'	$(CH_3)_2CHCH_2OSiH(CH_3)_2$		4,60 (m)	0,15 (d)		0,87 (d)	3,35 (d)	1,65 (m)
III'	$[(CH_3)_2CHCH_2O]_2SiHCH_3$		4,52 (q)	0,14 (d)		0,87 (d)	3,43 (d)	1,72 (m)
IV'	$[(CH_3)_2CHCH_2O]_3SiH$		4,21			0,90 (d)	3,50 (d)	1,78 (m)

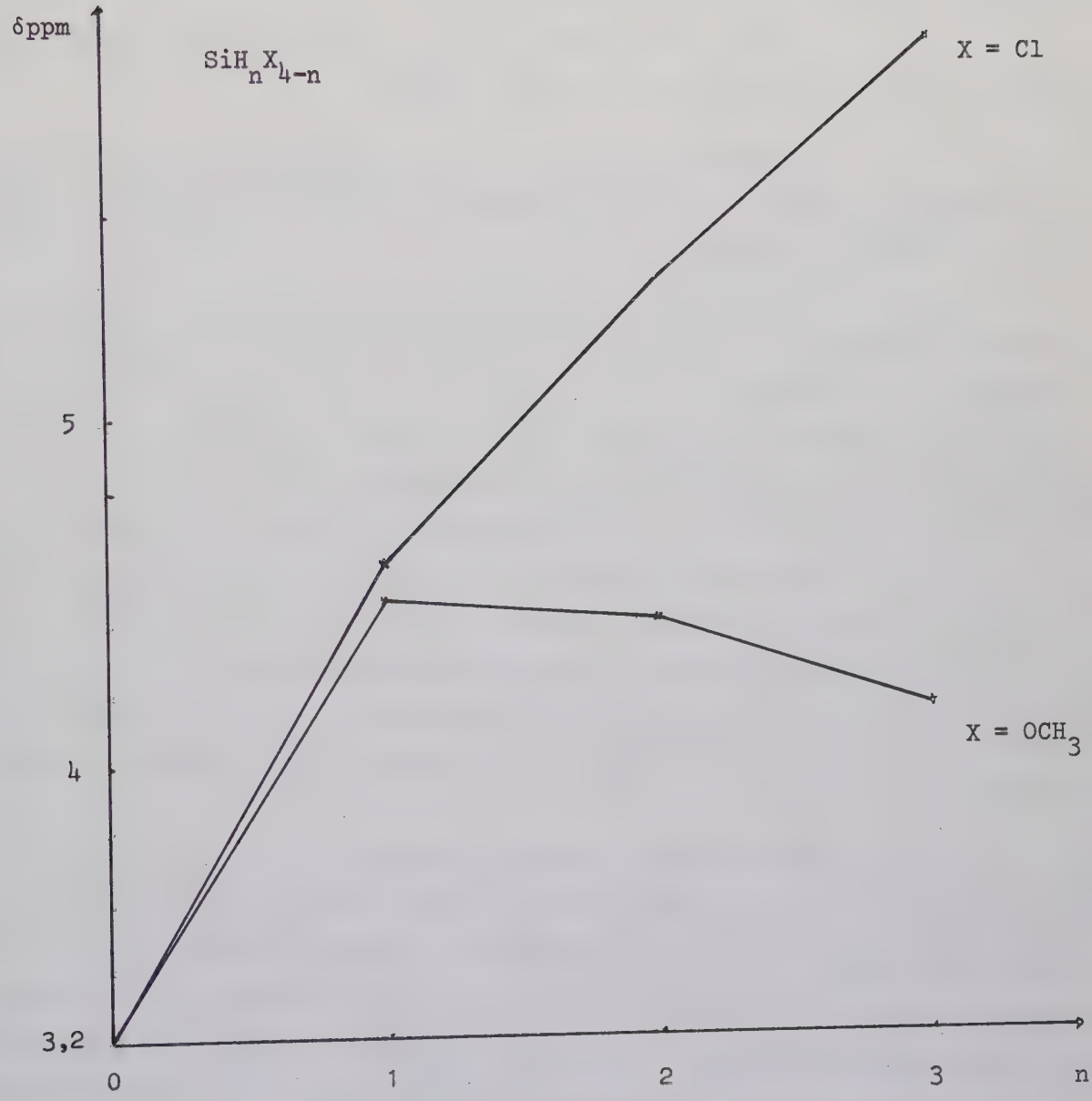
TABLEAU XV

Valeurs des déplacements chimiques (δ en ppm)

Les spectres sont pris en solution à 7 % dans CCl_3 (avec le TMS et le benzène comme étalons internes)


δppm
6
5
4
insaturés
saturés
chlorosilanes
$(CH_3)_{3-n}SiH(\Sigma)_n$
0
1
2
3
n

GRAPHIQUE 2



GRAPHIQUE 3

d'après E.A.V. EBSWORTH et coll. (125)

cements chimiques du proton lié au silicium dans la série H_nSiX_{4-n}. Ils distinguent deux groupes, de comportement différent :

1- pour X = Cl, Br, I : le déplacement chimique croît quasi linéairement avec le nombre de substituants ;

2- pour X = F, $N(CH_3)_2$, OCH_3, $OSiH_3$: le déplacement chimique décroît quand le nombre de substituants augmente.

Le graphique 3 illustre ces résultats pour X = Cl, et OCH_3. On remarque que dans cette série intervient le même type d'anomalie que celle que nous venons de signaler.

Actuellement, et les auteurs précédents le soulignent, les facteurs qui déterminent le déplacement chimique de H-Si sont mal connus. Cependant, il est intéressant de noter que les groupes "anormaux" (F,O,N) sont ceux dont on suppose qu'il donnent les plus fortes liaisons (p→d)¶ avec le silicium.En série germaniée, par contre, où ces liaisons sont plus faibles, le déplacement chimique δ(GeH) dans les fluorogermanes croît avec la substitution.

Cependant, l'existence de la séquence anormale pourrait signifier que les effets (p→d)¶ sont bien plus importants que les effets attracteurs d'électrons, ce qui est démenti par l'analyse infrarouge que nous avons faite (au contraire, les effets (p→d)¶ s'atténueraient et à la di ou trisubstitution l'effet global est essentiellement dû à l'attraction des électrons par effet inductif).

Nous apportons donc avec l'étude de ces composés alcoxy $(>CH-CH_2O)_nSiH(CH_3)_{3-n}$ et énoxysiliciés $(>C=CO)_nSiH(CH_3)_{3-n}$ de nouvelles observations liées à la répartition des électrons dans des systèmes comportant simultanément des électrons ¶, des atomes d'oxygène et de silicium. Cependant, malgré la netteté des anomalies, surtout en RMN, il ne nous est pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances et en utilisant les modèles électroniques classiques, d'interpréter ces phénomènes.

RESUME ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail, nous avons tout d'abord envisagé les réactions des alcoxytriorganoétains avec des esters d'énols. On obtient, en général, des dérivés énoxystanniques accompagnés, dans certains cas, de cétones α-stanniques. Les structures des différents produits isolés ont été déterminées grâce à la spectrographie infrarouge et à la résonance magnétique nucléaire.

Par utilisation d'un ester d'énol de cétone possédant un groupe méthylénique terminal, on isole principalement un C-dérivé (cas de l'acétone, de l'acétophénone et de la pinacoline). Par contre, avec les esters d'énols de cétones dont la liaison éthylénique est substituée, on observe une tendance à la O-stannylation. A partir des acétates d'énols d'aldéhydes, un seul aldéhyde α-stannique a été mis en évidence : l'acétate de vinyle conduit, en effet, à un mélange d'isomères.

Nous avons abordé les mécanismes réactionnels donnant naissance à ces divers composés en supposant qu'il intervient à l'origine une réaction d'échange des fonctions alcoxyles, c'est-à-dire une transalcoxylation. Cette hypothèse justifie bien la formation des dérivés O-stanniques et la perte de stéréochimie au niveau de la liaison oléfinique peut être considérée comme une conséquence du passage par une espèce ionique du type énolate. Cependant, une autre hypothèse a été envisagée : celle d'une métallotropie postérieure à la formation d'un des isomères. Les essais effectués ne nous permettent pas de choisir avec certitude l'un ou l'autre de ces mécanismes. Quoi qu'il en soit, évolution à travers un énolate ou bien métallotropie, les pourcentages des différentes formes peuvent être reliées aux effets stériques des substituants de l'ester d'énol initial.

Nous avons entrepris, ensuite, l'étude de la réaction de dérivés alcoxystanniques avec les halogénosilanes. A partir des polyhalogénosilanes, selon les quantités de réactifs mises en présence, on obtient soit des

polyénoxysilanes, soit des énoxyhalogénosilanes. Avec les halogénohydrogénosilanes, nous avons mis en évidence, outre la scission de la liaison silicium-chlore, une réaction d'échange au niveau de la liaison silicium-hydrogène. Elle peut être étendue aux hydrogénosilanes et constitue un autre mode de synthèse de dérivés énoxysiliciés. Cependant, dans des conditions expérimentales définies, les halogénohydrogénosilanes conduisent à des énoxyhydrogénosilanes.

Les alcoxyétains réagissent facilement avec les alcoxysilanes : une réaction d'échange entre les liaisons étain-oxygène et silicium-oxygène a été mise au point. Cette possibilité a été étendue aux dérivés du germanium. Nous avons appliqué cette possibilité d'échange à la synthèse de dérivés énoxymétalliques. Selon les substituants choisis, on peut préparer un dérivé énoxystannique à partir d'un dérivé énoxysilicié, ou bien un dérivé énoxysilicié à partir d'un dérivé énoxystannique. De même, les composés siliciés α-fonctionnels, nitriles et esters, bien connus pour la grande réactivité de leur liaison silicium-carbone en α du groupement fonctionnel, réagissent avec les alcoxyétains Dans ces conditions, à partir de dérivés siliciés α-fonctionnels, on peut obtenir des dérivés stanniques α-fonctionnels. Ces réactions ont été appliquées avec succès à la séparation chimique d'un mélange de dérivés fonctionnels α et β-stanniques, obtenus par hydrostannation d'une oléfine substituée.

Dans nos conditions expérimentales les dérivés fonctionnels α-stanniques réagissent sur les cétones pour conduire à des énoxyétains accompagnés parfois de cétones α-stanniques. L'éventualité d'un passage par un produit d'addition intermédiaire a été discutée. Ce type de réaction s'applique aux nitriles organiques possédant un hydrogène mobile en α de la fonction.

Enfin, l'examen des fréquences d'absorption infrarouges $\nu(SiH)$ en fonction du nombre de groupes attracteurs d'électrons révèle un abaissement de fréquence inattendu pour les dérivés monoalcoxy ou énoxylés ; ceci peut s'expliquer par l'existence d'une liaison $(p \rightarrow d)\pi$. Les anomalies les plus importantes ont été notées en RMN. La variation des déplacements chimiques $\delta(H\text{-}Si)$ en fonction des substituants n'est pas linéaire et, de plus, son sens est incompatible avec les effets électroniques de ces substituants. L'hypothèse de la participation de liaison $(p \rightarrow d)\pi$ ne suffit pas à justifier ce comportement anormal.

BIBLIOGRAPHIE

1- P.PFEIFFER, R.LEHNARDT, H.LUFTENSTEINER, R.PRADE, K.SCHURMANN et P.TRUSKIER. Z.Anorg.Chem., 1910, 68, 102.
2- M.FARNSWORTH et J.PEKOLA.- Anal.Chem., 1959, 31, 410.
3- K.A.KOCHESHKOV.- BER., 1928, 61, 1659.
4- H.GILMAN et W.B.KING.- J.amer.chem.Soc., 1929, 51, 1213.
5- H.GILMAN et S.D.ROSENBERG.- J.amer.chem.Soc., 1953, 75,3592.
6- A.BYGDEN.- Silicium als Vertreter des Kohlenstoffs organicher Verbindungen, Uppsala, 1916, p.74.
7- K.G.DENBIGH.- Trans.Faraday Soc., 1940, 68, 936.
8- R.WEST et E.G.ROCHOW.- J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 2490.
9- E.L.WARRICK.- J.amer.chem.Soc., 1946, 68, 2455.
10- G.P.MACK.- Brevet américain n°2745820, Chem.Abstr., 1957, 51, 6219.
11- A.G.DAVIES, P.R.PALAN et S.C.VASISHTHA.- Chem. Ind., 1967, 6,299.
12- A.N.NESMEYANOV.- Selected works in Organic Chemistry, Pergamon Press, New-York, 1963, p. 505 à 559.
13- T.A.MASTRYUKOVA, A.E.SHIPOV, V.V.ABALYAEVA, E.E.KUGUCHEVA et M.Y.KABACHNIK.- Doklady Akad.Nauk.SSSR, 1965, 164, 340.
14- H.O.HOUSE et B.M.TROST.- J.Org.Chem., 1965, 30, 2502.
15- G.J.HEISZWOLF et H.KLOOSTERZIEL.- Chem.communications, 1956, 2, 51.
16- J.P.BOISSET, J.BOYER et J.ROUZAUD.- C.R.Acad.Sci., 1966, 263, 1253.
17- M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1965, 260, 581.
18- M.PEREYRE et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1965, 2420.
19- M.PEREYRE.- Thèse Sciences, Bordeaux 1965.
20- M.PEREYRE et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1967, 1928.
21- J.VALADE, M.PEREYRE, A.J.VALADE, J.MENDELSOHN et B.BELLEGARDE.- Bull.Soc. Chim., 1965, 2694.
22- B.BELLEGARDE.- Thèse 3° cycle, Bordeaux 1967.
23- M.PEREYRE, B.BELLEGARDE, J.MENDELSOHN et J.VALADE.- J.Organometal.Chem., 1968, 11, 97.
24- A.N.NESMEYANOV, I.F.LUTSENKO et S.V.PONOMAREV.- Doklady Akad.Nauk.SSSR., 1959, 124, 1073.

25- J.VALADE et M.PEREYRE.- C.R.Acad.Sci., 1962, 254, 3693.
26- J.C.POMMIER.- Thèse Sciences, Bordeaux 1966.
27- S.V.PONOMAREV et I.F.LUTSENKO.- Zh.Obshch.Khim., 1964, 34, 3450.
28- M.LESBRE et R.BUISSON.- Bull.Soc.Chim., 1957, 1204.
29- J.I.BAUKOV, G.S.BURLACHENKO et I.F.LUTSENKO.- J.Organometal.Chem., 1965, 3, 478.
30- A.N.NESMEYANOV et M.I.KABACHNIK.- Zh.Obshch.Khim., 1955, 25, 41.
31- J.C.POMMIER, M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1965, 260, 6397.
32- L.J.BELLAMY.- The infra-red spectra of complex molecules, Methuen, London, 1958, 2° édition, p.34.
33- A.MARCHAND, J.MENDELSOHN et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1964, 259, 1737.
34- J.MENDELSOHN, A.MARCHAND et J.VALADE.- J.Organometal.Chem., 1966, 6, 25.
35- J.MENDELSOHN.- Thèse Docteur Ingénieur, Bordeaux 1967.
36- L.M.JACKMAN.- Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in organic chemistry, Pergamon Press, New-York, 1959, p.83 à 89 et 119 à 121.
37- H.O.HOUSE et V.KRAMAR.- J.Org.Chem., 1963, 28, 3362.
38- VARIAN ASSOCIATES.- Spectra catalog., 1963, Volume I, spectres n°65 et 110.
39- B.H.GWYNN et F.DEGERING.- J.amer.chem.Soc., 1942, 64, 2216.
40- Synthèses organiques, Masson et Cie, Paris 1935, p.200.
41- W.M.QUATTLEBAUM Jr et C.A.NOFFSINGER.- Brevet américain n°2466737. Chem. Abstr., 1949, 43, 7037.
42- W.M.QUATTLEBAUM Jr et C.A.NOFFSINGER.- Brevet américain n°2467095, Chem. Abstr., 1949, 43, 7953.
43- W.M.QUATTLEBAUM Jr et C.A.NOFFSINGER.- Brevet américain n°2466737, Chem. Abstr., 1949, 43, 5795.
44- B.R.BAKER, K.HEWSON, L.GOODMAN et A.BENITEZ.- J.amer.chem.Soc., 1958, 80, 6582.
45- F.G.YOUNG, F.C.FROSTICK Jr, J.J.SANDERSON et C.R.HAUSER.- J.amer.chem.Soc., 1950, 72, 3635.
46- P.Z.BEDOUKIAN.- J.amer.chem.Soc., 1944, 66, 1325.
47- D.Y.CURTIN et M.J.HURWITZ.- J.amer.chem.Soc., 1952, 74, 5381.
48- A.J.LEUSINK.- Thèse, Utrecht, 1966.
49- I.F.LUTSENKO et S.V.PONOMAREV.- Zh.Obshch.Khim., 1961, 31, 2025.
50- A.G.DAVIES, T.N.MITCHELL et N.R.SYMES.- J.chem.Soc., 1966, 1311.
51- A.G.DAVIES et W.R.SYMES.- Chem.communications, 1965, 2,25.

52- S.V.PONOMAREV, B.G.ROGACHEV et I.F.LUTSENKO.- Zh.Obshch.Khim., 1966, 36, 1348.

53- I.F.LUTSENKO, Yu.I.BAUKOV, I.Yu.BELAVIN et A.N.TVOROGOV.- J.Organometal. Chem., 1968, 14, 229.

54- I.F.LUTSENKO, Yu.I.BAUKOV, O.V.DUDUKINA et E.N.KRAMAROVA.- J.Organometal. Chem., 1968, 11, 35.

55- O.V.LITVINOVA, Yu.I.BAUKOV et I.F.LUTSENKO.- Dokl.Akad.Nauk.SSSR, 1967, 173, 578.

56- V.I.GOL'DANSKII.- The Mössbauer effect and its applications in chemistry, Consultants Bureau, New-York, 1964.

57- V.I.GOL'DANSKII.- Angew.Chem., 1967, 79, 844.

58- W.K.MUSKER et J.L.LARSON.- J.Organometal.Chem., 1966, 6,627.

59- M.PEREYRE, G.COLIN et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1968, 3358.

60- G.COLIN.- Thèse Docteur-Ingénieur, Bordeaux 1967.

61- M.PEREYRE et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1967, 1928.

62- J.C.POMMIER et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1965, 260, 4549.

63- I.F.LUTSENKO, S.V.PONOMAREV et O.P.PETRII.- Zh.Obshch.Khim., 1962, 32, 896.

64- G.P.MACK et E.PARKER.- Brevet américain n°2727919, Chem.Abst., 1956, 50, 10761.

65- B.BELLEGARDE, M.PEREYRE, J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1966, 2134.

66- B.BELLEGARDE, M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1967, 264, 340.

67- B.BELLEGARDE, M.PEREYRE et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1967, 746.

68- B.BELLEGARDE, M.PEREYRE et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1967, 3082.

69- H.KRIEGSMANN.- Z.anorg.allg.chem., 1959, 299, 138.

70- KURASHIKI Rayon Co, Ltd., Brevet Français n°1368522, Chem.Abstr., 1965, 62, 2794.

71- K.ITOI et S.KUMANO.- J.chem.Soc.Jap., Ind.chem.Sect., 1967, 70, 82.

72- K.HAYASHI, J.IYODA, I.SHIIHARA.- J.Organometal.Chem., 1967, 10, 81.

73- H.KRIEGSMANN et K.ULBRICHT.- Chem.Abstr., 1963, 59, 12831.

74- A.WERNER et P.PFEIFFER.- Z.anorg.Chem., 1898, 17, 82.

75- A.K.SAWYER, J.E.BROWN et E.L.HANSON.- J.Organometal.Chem., 1965, 3, 464.

76- R.F.CHAMBERS et P.C.SCHERRER.- J.amer.chem.Soc., 1926, 48, 1054.

77- R.K.INGHAM, S.D.ROSENBERG et H.GILMAN.- Chem.Rev., 1960, 60, 491.

78- R.K.INGHAM, S.D.ROSENBERG et H.GILMAN.- Chem.Rev., 1960, 60, 509.

79- A.K.SAWYER et H.G.KUIVILA.- J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 1246.
80- W.P.NEUMANN.- Angew.Chem., 1961, 73, 542.
81- W.S.TATLOCK et E.G.ROCHOW.- J.Org.Chem., 1952, 17, 1555.
82- K.A.ANDRIANOV, T.N.GANINA et E.N.KRUSHTALEVA.- Izvest.Akad.Nauk.SSSR., Otdel.Khim.Nauk., 1956, 798.
83- R.OKAWARA, D.G.WHITE, K.FUJITANI et H.SATO.- J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 1342.
84- H.SCHIMDBAUR et M.SCHMIDT.- J.amer.chem.Soc., 1961, 83, 2963.
85- H.SCHIMDBAUR et H.HUSSEK.- J.Organometal.Chem., 1963-64, I, 244.
86- J.VALADE, M.PEREYRE, J.C.POMMIER et R.CALAS.- XIX° Congrès International de Chimie Pure et Appliquée, Londres 1963, Abstracts A p. 170.
87- J.C.POMMIER et J.VALADE.- Bull.Soc.Chim., 1965, 975.
88- A.K.SAWYER.- J.amer.chem.Soc., 1965, 87, 537.
89- H.M.J.C.CREEMERS et J.G.NOLTES.- Rec.Trav.Chim.Pays Bas., 1965, 84, 591 et 1589.
90- W.P.NEUMANN.- Angew.Chem., 1964, 76, 849.
91- W.P.NEUMANN et B.SCHNEIDER.- Angew.Chem., 1964, 76, 891.
92- M.PEREYRE, B.BELLEGARDE et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1967, 265, 939.
93- G.S.BURLACHENKO, B.N.KHASAPOV, L.I.PETROVSKAYA, Y.I.BAUKOV et I.F.LUTSENKO.- Zh.Obshch.Khim., 1966, 36, 512.
94- M.PEREYRE, G.COLIN et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1964, 258, 3502.
95- J.G.A.LUIJTEN et G.J.M. VAN DER KERK.- Investigations in the field of organotin chemistry, Tin Research Institute, Greenford, England, 1955.
96- I.F.LUTSENKO et S.V.PONOMAREV.- Zh.Obshch.Khim., 1961, 31, 2025.
97- S.V.PONOMAREV et I.F.LUTSENKO.- Zh.Obshch.Khim., 1964, 34, 3450.
98- J.G.NOLTES, H.M.J.C.CREEMERS et G.J.M.VAN DER KERK.- J.Organometal.Chem., 1968, 11, p.21.
99- S V.PONOMAREV et I.F.LUTSENKO.- Zh.Obshch.Khim., 1963,34,3450.
100- B.BELLEGARDE, M.PEREYRE et J.VALADE.- C.R.Acad.Sci., 1969,268,275.
101- O.WALLACH.- Ann.Chem., 1912,394,376.
102- S.F.BIRCH.- J.Chem.Soc., 1923,123,1361.
103- C.RAPPE.- Ark.Kemi., 1965,24,73.
104- J.SALAUN et J.M.CONIA.- Bull.Soc.Chim., 1968, 3730.
105- J.C.POMMIER et A. ROUBINEAU.- J.Organometal.Chem., 1969, 16, 23.

106- J.DEDIER.- Communication privée.

107- I.F.LUTSENKO, Yv.I.BAUKOV, G.S.BURLACHENKO et B.N.KHASAPOV.- J.Organometal Chem., 1966,5,20.

108- A.G.BROOK, D.M.MacRAE et W.W.LIMBURG.- J.amer.chem.Soc., 1967,89,5493.

109- B.TCHOUBAR.- Bull.Soc.Chim., 1964,2069.

110- H.NORMANT.- Bull.Soc.Chim., 1968,791.

111- H.NORMANT et T.CUVIGNY.- Bull.Soc.Chim., 1965,1866.

112- C.AGAMI.- Bull.Soc.Chim., 1967,4031.

113- C.V.PONOMAREV, E.V.MATCHIGIN, I.F.LUTSENKO.- Zh.Obsch.Khim., 1966,36,548.

114- J.MOULINES.- Communication privée.

115- J.C.POMMIER et A.ROUBINEAU.- J.Organometal.Chem., 1969,17,2, P. 25.

116- A.MARCHAND et J.VALADE.- J.Organometal.Chem., 1968,12,305.

117- R.CALAS, A.MARCHAND, E.FRAINNET et P.GERVAL.- Bull.Soc.Chim., 1968, 2478.

118- J.DEVAURE.- Thèse Sciences, Bordeaux 1968.

119- A.L.SMITH et N.C.ANGELOTTI.- Spectrochim.Acta, 1959,15,412.

120- R.TAFT.- Steric effect in organic chemistry, John Wiley, New-York, 1956.

121- V.CHVALOVSKY.- 1st Int.Symp. on Organosilicon Chem.,Special Lectures, Prague 1965, p.233.

122- H.SCHMIDBAUR.- Chem.Ber., 1964, 97, 1639.

123- D.E.WESTER.- J.Chem.Soc., 1960, 5132.

124- E.A.V.EBSWORTH, J.J.TURNER.- J.Phys.Chem., 1963, 67, 805.

125- H.J.CAMPBELL-FERGUSSON, E.A.V.EBSWORTH, A.G.MACDIARMID et T.YOSHIOKA.- J.Phys.Chem., 1967, 71, 3, 723.

[25] H.J.CAMPBELL-FERGUSSON, E.A.V.EBSWORTH, A.G.MACDIARMID et al

[24] E.A.V.EBSWORTH, J.J.TURNER.- J.Phys.Chem., 1963, 67, 805.

[23] H.J.EMELÉUS - J.Chem.Soc., 1964, 5142.

[22] H.SCHMIDBAUR.- Chem.Ber., 1965, 97, 1639.

Prague 1965, p.233.

[21] V.CHVALOVSKY.- 1st Int.Symp. on Organosilicon Chem.,Special Lec...

[20] R.TAFT.- Steric effect in organic chemistry, John Wiley, Ne...

[19] A.L.SMITH et H.C.ANGELOTTI.- Spectrochim.Acta, 1959,15,412

[ ] J.DEWAR.- Thèse Sciences, Bordeaux 1968.

[17] R.CAIAS, A.MARCHAND, E.FRAINNET et P.GERVAL.- Bull.Soc.Chim.,

[16] A.MARCHAND et J.VALADE.- J.Organometal.Chem., 1968,12,305.

[15] J.C.PONDAVEN et A.RONDEAU.- J.Organometal.Chem., 1969,17,C1. [illegible]

[14] J.MONTHIARD - Communication privée.

[11] H.MOISSAN et T.CUVIENNY.- Bull.Soc.Chim.,

[10] C.ADAMS.- Bull.Soc.Chim., 1967,4031

[9] E.TONOMURA.- Bull.Soc.Chim., 1968,4007.

[ ] P.D.BOLTON, I.M.Mac [illegible] - Chem. Ind. Lond., 1967,1

Chem., 1964,5,20.

[ ] I.P.LORENZO, Tr. J. Sc. ENV, S.S.J.C.E. [illegible] de Fac. Pharm.-M - 1 ...

TABLE DES MATIERES

Pages

INTRODUCTION 1

GENERALITES

I- Techniques générales 9

A- Dosage des éléments 9

B- Constantes physiques 10

C- Caractérisations physicochimiques 10

II- Matière première 13

PREMIERE PARTIE : Le problème de la C- ou O-métallation : cas des composés organostanniques 15

CHAPITRE I : Composés organostanniques dérivant de systèmes céto-énoliques 19

I- Sur l'isomérie C- ou O-stannique 19

II- Détermination des structures C- ou O-stanniques 22

A- Par voie chimique 22

B- Par voie physicochimique 24

1- Spectrographie infrarouge 24

2- Résonance magnétique nucléaire 25

a- Dérivés C- ou O-stanniques obtenus à partir des esters d'énols d'aldéhydes 25

b- Dérivés obtenus à partir des esters d'énols de cétones 26

CHAPITRE II : Esters d'énols 28

I- Méthodes de synthèse 29

A- Acétates d'énols de cétones 29

1- Méthode au cétène 29

2- Transestérification par l'acétate d'isopropényle 29

B- Acétates d'énols d'aldéhydes 30

II- Partie expérimentale 30

III- Structure 30

A- Résonance magnétique nucléaire 32

1- Esters d'énols d'aldéhydes 32

2- Esters d'énols de cétones 32

B- Chromatographie en phase gazeuse 34

CHAPITRE III Résultats expérimentaux de l'étude de la réaction de transalcoxylation entre les esters d'énols et le méthoxytributylétain 36

I- Généralités : conditions de réaction 36

A- Absence d'humidité 36

B- Isolement et structure du composé organostannique 37

II- Partie expérimentale 39

A- Réaction des esters d'énols avec le méthoxytributylétain 39

B- Caractérisations physicochimiques des produits obtenus 39

C- Cas particulier : l'acétate de vinyle 49

III- Résumé 50

CHAPITRE IV : Discussion des résultats. Mécanisme des réactions 51

I- Justification de la formation des C- et O-dérivés 51

II- Essai d'interprétation des résultats expérimentaux 58

A- Acétone, acétophénone, pinacoline 59

B- Methyléthylcétone, diéthylcétone, diisobutylcétone 60

C- Cyclopentanone, cyclohexanone 61

D- Butanal, méthyl-2 propanal, heptanal, éthanal 62

DEUXIEME PARTIE : Réactions d'échange des alcoxytriorganoétains avec divers dérivés siliciés 65

CHAPITRE I : Synthèses de mono ou polyénoxysilanes comportant éventuellement des liaisons silicium-chlore ou des groupements énoxylés différents 69

I- Monohalogénosilanes 70

II- Dihalogénosilanes 70

A- Scission d'un dérivé O-stannique 70

1- Obtention 70

a- (Butène-1 oxy-1)diméthylchlorosilane 70

b- Di(butène-1 oxy-1) diméthylsilane 71

2- Structure 75

a- (Butène-1 oxy-1) diméthylchlorosilane 75

b- Di(butène-1 oxy-1) diméthylsilane 75

B- Scission d'un dérivé C-stannique 79

III- Trihalogénosilanes

Scission du (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain par le trichlorosilane 79

A- Synthèse du dérivé triénoxylé 79

B- Synthèse du dérivé monoénoxylé 80

IV- Tétrahalogénosilane

Scission du (propylone-2)tributylétain par le tétrachlorure de silicium 82

V- Halogénoénoxysilane 83

VI- Conclusion 84

CHAPITRE II : Réactions d'échange entre les dérivés alcoxylés de l'étain et les hydrogénosilanes 85

I- Réactions d'échange $=Si\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} \longrightarrow =Si\begin{matrix}O-\\O-\end{matrix}$ 86

A- Action du méthyldichlorosilane sur le (méthyl-2 propane-1 oxy-1)tributylétain 87

B- Scission du (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain par le méthyldichlorosilane 87

C- Scission du (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain par le trichlorosilane 88

D- Action du méthylphénylchlorosilane sur l'éthoxytributyl-

étain.
E- Action du méthylphénylchlorosilane sur le diméthoxy-dibutylétain 89

II- Réactions d'échange ≡Si-H ⟶ ≡Si-O- 90

A- Action de l'éthoxytributylétain sur un alcoxysilane contenant un groupe SiH 91
B- Action des énoxyétains sur les hydrogénosilanes 91
1- Action du triéthylsilane sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain 91
2- Action du triphénylsilane sur le (méthyl-2 propène-1 oxy-1)tributylétain 92
C- Action du triéthylsilane sur l'oxyde de tributylétain 93

III- Réactions d'échange $=Si\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix} \longrightarrow =Si\begin{matrix}H\\O-\end{matrix}$ 95

A- Action de l'éthoxytributylétain sur le méthyl-phénylchlorosilane 96
B- Synthèses de polyhydrogénoalcoxy et énoxysilanes 96

CHAPITRE III : Réactions des alcoxytriorganoétains avec des composés comportant des liaisons métal-oxygène 101

I- Echange SnOC/SiOC 102
II- Echange SnOC/GeOC 103
III- Application à la synthèse de dérivés énoxymétalliques 103

A- Obtention de dérivés énoxystanniques à partir des énoxysilanes homologues 103
B- Orientation de la réaction d'échange 104

1- $\equiv SiOC=C- \longrightarrow \equiv SnOC=C-$ 104
2- $\equiv SnOC=C- \longrightarrow \equiv SiOC=C-$ 104

TROISIEME PARTIE : Réactions d'échange à partir de composés fonctionnels α-métallés 109

CHAPITRE I : Action des composés siliciés α-fonctionnels sur le méthoxytributylétain 113

I- Cas de l'α-triméthylsilylacétonitrile 114
II- Cas de l'α-triméthylsilylacétate d'éthyle 115
III- Séparation chimique d'isomères α et β-stanniques 116

CHAPITRE II : Nouvelles méthodes de formation de liaisons C- ou O-stanniques 120

I- Action d'une cétone α-stannique sur les cétones organiques énolisables 120
A- Action du (propylone-2)tributylétain sur la cyclohexanone 121
B- Action du (propylone-2)tributylétain sur l'acétophénone 122
C- Action du (propylone-2)tributylétain sur la diisobutylcétone 123

II- Action des nitriles α-stanniques sur les cétones organiques énolisables 123
A- Action du tributylstannylacétonitrile sur l'acétophénone 123
B- Action de l'α-tributylstannylbutyronitrile sur l'acétophénone 124
C- Action de l'α-tributylstannylbutyronitrile sur la cyclohexanone 125

III- Discussion 125
IV- Action du (propylone-2)tributylétain sur le nitrile benzylique 128

APPENDICE : Sur les anomalies des spectres IR et RMN de dérivés alcoxylés et énoxylés comportant un groupe Si-H 131
I- Etude infrarouge des fréquences ν(SiH) 133

A- Attributions 134

B- Discussion 136

II- Etude du déplacement chimique du proton lié au silicium 138

RESUME ET CONCLUSIONS 145

BIBLIOGRAPHIE 149

TABLE DES MATIERES

Vu et approuvé,

BORDEAUX, le 15 septembre 1969

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. VALADE